Pubblicazione bimensile. *Roma 5 luglio 1914.* **N. 1.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XXIII.° — Fascicolo 1°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia durante le ferie del **1914**.

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo)

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI
pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.
(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo).

Meccanica. — *Sopra le formole di rappresentazione degli integrali della dinamica.* Nota II di ERNESTO LAURA, presentata dal Socio C. SOMIGLIANA.

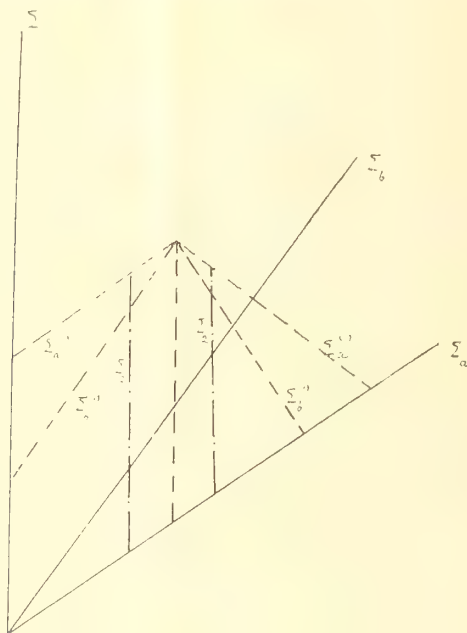
5. Consideriamo ora gli spostamenti caratteristici [1]:

$$
(6^{bis})\begin{cases}
4\pi\delta(u'_1\,,v'_1\,,w'_1)=\left(\dfrac{\partial^2}{\partial x^2},\dfrac{\partial^2}{\partial x\,\partial y},\dfrac{\partial^2}{\partial x\,\partial z}\right)\dfrac{\left(t-\tau+\dfrac{r}{a}\right)^3}{3!\,r}\\[2ex]
4\pi\delta(u'_2\,,v'_2\,,w'_2)=\left(\dfrac{\partial^2}{\partial x^2},\dfrac{\partial^2}{\partial x\,\partial y},\dfrac{\partial^3}{\partial x\,\partial z}\right)\dfrac{\left(t-\tau+\dfrac{r}{b}\right)^3}{3!\,r}\times\\[2ex]
\qquad\qquad\times\dfrac{1}{b^2}\left(\dfrac{t-\tau+\dfrac{r}{b}}{r},0,0\right).
\end{cases}
$$

Lo spostamento $(u'_1+u'_2\,,\,v'_1+u'_2\,,\,w'_1+w'_2)$ è quello dovuto ad un centro di forza agente nel punto $r=0$. Le $(u'_1\,,v'_1\,,w'_1)$ definiscono una vibrazione longitudinale e si annullano sopra $\Sigma_a^{(1)}$; le $(u'_2\,,v'_2\,,w'_2)$ definiscono invece una vibrazione trasversale e si annullano sopra $\Sigma_b^{(1)}$. Se indichiamo infine con $(U_1\,,V_1\,,\ldots)\,(U_2\,,\ldots)\,U'_1\,,\ldots)\,(U'_2\,,\ldots)$ ciò che divengono le U,V,W

[1] Cfr. la mia Memoria già citata nell'introduzione cap. V.

del num. 3 quando le u, v, w sono sostituite con le (u_1, v_1, w_1) $(u_2, ...)$ $(u_1', ...)$ $(u_2', ...)$, per quanto precede avremo:

$$
(7) \quad \begin{cases} u_1 = v_1 = w_1 = U_1 = V_1 = W_1 = 0 & \text{sopra } \Sigma_a \\ u_2 = v_2 = w_2 = U_2 = V_2 = W_2 = 0 & \text{"} \quad \Sigma_b \\ u_1' = v_1' = w_1' = U_1' = V_1' = W_1' = 0 & \text{"} \quad \Sigma_a^{(1)} \\ u_2' = v_2' = w_2' = U_2' = V_2' = W_2' = 0 & \text{"} \quad \Sigma_b^{(1)} . \end{cases}
$$

Applichiamo ora la (6) agli spostamenti (u, v, w) (u_1', v_1', w_1'), e allo spazio compreso tra Σ, $\Sigma_a^{(1)}$, Σ_b, Σ_2. Otterremo

$$
(8) \qquad \int_{\Sigma + \Sigma_b + \Sigma_2'} (u U_1' + \cdots - u_1' U - \cdots) \, d\Sigma = 0 ,
$$

la integrazione estesa a $\Sigma_a^{(1)}$ essendo nulla per le (7), e con Σ_2' intendendo la porzione di Σ_2 compresa tra Σ_b e $\Sigma_a^{(1)}$.

Applichiamo pure la (6) allo spazio compreso tra $\Sigma_a^{(1)}$, Σ_a, Σ_2, Σ_b, e alle terne di funzioni (u_1, v_1, w_1) (u_1', v_1', w_1'). Avremo:

$$
(9) \qquad \int_{\Sigma_b + \Sigma_2''} (u_1 U_1' + \cdots - u_1' U_1 - \cdots) \, d\Sigma = 0 ,
$$

poichè gli integrali estesi a $\Sigma_a^{(1)}$ e a Σ_a sono nulli per le (7). La Σ_2'' è poi la porzione di Σ_2 compresa tra Σ_a e Σ_b.

La (8) si può scrivere, notando che sopra Σ_b si ha $u = u_1, \dots\ U = U_1, \dots$:

$$\int_{\Sigma + \Sigma_2'} (u\, U_1' + \cdots - u_1' U - \cdots)\, d\Sigma + \int_{\Sigma_b} (u_1\, U_1' + \cdots - u_1' U_1 - \cdots)\, d\Sigma = 0 .$$

Da questa e dalla (9), osservando che i due integrali estesi a Σ_b sono eguali e di segno contrario, perchè le normali a Σ_b in essi usate hanno versi contrarî, si deduce:

$$(10) \quad \int_{\Sigma} (u\, U_1' + \cdots - u_1' U - \cdots)\, d\Sigma + \int_{\Sigma_2'} (u\, U_1' + \cdots - u_1' U - \cdots)\, d\Sigma + \\ + \int_{\Sigma_2''} (u_1\, U_1' + \cdots - u_1' U_1 - \cdots)\, d\Sigma = 0 .$$

In modo analogo applichiamo la (6) allo spazio compreso tra $\Sigma_b^{(1)}, \Sigma, \Sigma_b, \Sigma_2$ e agli spostamenti (u, v, w) (u_2', v_2', w_2'); otterremo, tenendo presenti le (7),

$$\int_{\Sigma + \Sigma_b + \Sigma_2'''} [u\, U_2' + \cdots - u_2' U - \cdots]\, d\Sigma = 0 ,$$

dove Σ_2''' è la porzione di Σ_2 compresa tra Σ_b e $\Sigma_b^{(1)}$. Notando, poi, che sopra Σ_b si ha $u = u_1 \dots\ U = U_1 \dots$, l'ultima equazione si può scrivere:

$$(11) \quad \int_{\Sigma + \Sigma_2'''} (u\, U_2' + \cdots - u_2' U - \cdots)\, d\Sigma + \\ + \int_{\Sigma_b} (u_1\, U_2' + \cdots - u_2' U_1 - \cdots)\, d\Sigma = 0 .$$

Applicando infine la (6) alle funzioni (u_1, v_1, w_1) (u_2', v_2', w_2') e allo spazio racchiuso da $\Sigma_b, \Sigma_b^{(1)}, \Sigma_a, \Sigma_2''$, e tenendo conto delle (7), si ha:

$$\int_{\Sigma_b + \Sigma_2''} (u_1\, U_2' + \cdots - u_2' U_1 - \cdots)\, d\Sigma = 0 .$$

Da questa e dalla precedente discende allora:

$$(12) \quad \int_{\Sigma} (u\, U_2' + \cdots - u_2' U - \cdots)\, d\Sigma + \int_{\Sigma_2'''} (u\, U_2' + \cdots - u_2' U - \cdots)\, d\Sigma + \\ + \int_{\Sigma_2''} (u_1\, U_2' + \cdots - u_2' U_1 - \cdots)\, d\Sigma = 0 .$$

Dalla (10) e (12) discende infine:

$$
(13)\quad\left\{\begin{aligned}
&\int_{\Sigma}(u\,U_1' + \cdots - u_1'\,U - \cdots)\,d\Sigma - \int_{\Sigma}(u\,U_2' + \cdots - u_2'\,U - \cdots)\,d\Sigma + \\
&\quad + \int_{\Sigma_2'} \{ u(U_1' - U_2') + \cdots - (u_1' - u_2')\,U - \cdots \}\,d\Sigma + \\
&\quad + \int_{\Sigma_2''} \{ u_1(U_1' - U_2') + \cdots - (u_1' - u_2')\,U_1 - \cdots \}\,d\Sigma + \\
&\quad + \int_{\Sigma_2' - \Sigma_2'''} (u\,U_1' + \cdots - u_1'\,U - \cdots)\,d\Sigma = 0\,.
\end{aligned}\right.
$$

Sopra Σ si ha:

$$\frac{\partial t}{\partial n} = 0 \quad ; \quad n \equiv r \quad ; \quad U = -\frac{1}{\delta} X_n \quad ; \quad d\Sigma = d\sigma\,dt\,,$$

e sopra Σ_2:

$$\frac{\partial t}{\partial n} = 0 \quad ; \quad n \equiv \varrho \quad ; \quad U = -\frac{1}{\delta} X_\rho \quad ; \quad d\Sigma = d\omega\,dt\,,$$

essendo $d\omega$ l'elemento superficiale della sfera di raggio ϱ. Prendiamo i limiti dei due membri per ϱ tendente a zero. Si ha [1]:

$$
\begin{aligned}
\lim_{\rho=0} \int_{\Sigma_2'} \{ u(U_1' - U_2') + \cdots - (u_1' - u_2')\,U - \cdots \}\,d\Sigma = \\
= \lim \int_{\frac{r_0}{b}}^{\tau} dt \int_{\omega} \Big[u(x\,,y\,,z\,;t)\,\frac{1}{\delta}\,(X_\rho^{(2)\prime} - X_\rho^{(1)\prime}) + \cdots - \\
- [u_1'(x\,,y\,,z\,;t) - u_2'(x\,,y\,,z\,;t)]\,\frac{X_\rho}{\delta} - \cdots \Big]\,d\omega = \\
= -\frac{1}{\delta} \int_{\frac{r_0}{b}}^{\tau} u(\xi\,,\eta\,,\zeta\,;t)\,(t-\tau)\,dt\,,
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\lim_{\rho=0} \int_{\Sigma_2''} \{ u_1(U_1' - U_2') + \cdots - (u_1' - u_2')\,U_1 - \cdots \}\,d\Sigma = \\
= -\frac{1}{\delta} \int_{\frac{r_0}{a}}^{\frac{r_0}{b}} u_1(\xi\,,\eta\,,\zeta\,;t)\,(t-\tau)\,dt\,,
\end{aligned}
$$

$$\lim_{\rho=0} \int_{\Sigma_2' - \Sigma_2'''} (u\,U_1' + \cdots - u_1'\,U - \cdots)\,d\Sigma = 0\,,$$

[1] Cfr. la mia Memoria già citata, cap. V, n. 9.

dove r_0 è la distanza del punto (ξ, η, ζ) alla superficie σ. Sicchè la (13) diviene:

$$
(14)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\int_{\frac{r_0}{b}}^{\tau} u(\xi, \eta, \zeta; t)(t-\tau)\,dt + \int_{\frac{r_0}{a}}^{\frac{r_0}{b}} u_1(\xi, \eta, \zeta; t)(t-\tau)\,dt = \\
&\qquad = \int_\sigma d\sigma \int_0^{\tau-\frac{r}{b}} (u\,X_n^{(2)\prime} + \cdots - u_2'\,X_n - \cdots)\,dt - \\
&\qquad - \int_\sigma d\sigma \int_0^{\tau-\frac{r}{a}} (u\,X_n^{(1)\prime} + \cdots - u_1'\,X_n - \cdots)\,dt\,.
\end{aligned}
\right.
$$

Da questa, con due derivazioni rispetto a τ, si otterrà la $u(\xi, \eta, \zeta; \tau)$ per mezzo delle (u, v, w) superficiali e delle (X_n, Y_n, Z_n) date sopra σ per i valori di $t > 0$. I valori delle (u, v, w) sopra σ e per $t = 0$ sono inoltre, per ipotesi, nulle.

Usando di altre due sestuple di spostamenti analoghe alle (6^{bis}), si avranno la $v(\xi, \eta, \zeta; t)$ e la $w(\xi, \eta, \zeta; \tau)$. Non eseguirò i calcoli i quali avrebbero poco interesse, le formole di rappresentazione, nella forma data dal Somigliana [1], presentando il carattere massimo di semplicità.

Noterò, inoltre, che dalla formola (14), e non da quella ottenuta per derivazione, si può ricavare un metodo di integrazione per il problema *esterno* della dinamica elastica. Occorrerà perciò introdurre, come prossimamente mostrerò, delle funzioni analoghe a quelle di Green.

Nella (14) i limiti superiori degli integrali del 2° membro:

$$\tau - \frac{r}{b}\,, \quad \tau - \frac{r}{a}\,,$$

sono positivi o nulli, per il modo stesso con cui questa formola è ricavata. Se perciò il punto (ξ, η, ζ, τ) è nello spazio compreso tra Σ_b e Σ_a, il primo integrale è nullo, e la vibrazione è puramente longitudinale. I potenziali ritardati, che servono alla rappresentazione degli integrali, sono dunque vincolati a questa limitazione.

[1] Cfr. C. Somigliana, *Sopra alcune formole fondamentali della dinamica dei mezzi isotropi*, Atti R. Accad. delle scienze di Torino, vol. XL-XLII, tre Note. In questi lavori si trova pure la bibliografia relativa all'argomento di questa Nota.

Chimica. — *Ricerche sui polisolfuri di calcio* [1]. Nota di G. A. Barbieri, presentata dal Socio G. Ciamician [2].

Intorno ai polisolfuri di idrogeno [3], di ammonio [4], dei metalli alcalini [5], di alcuni metalli pesanti [6] e di alcune basi organiche [7], furono eseguite nell' ultimo ventennio numerose ed esaurienti ricerche. Invece, intorno ai polisolfuri dei metalli alcalino-terrosi, non si hanno lavori recenti e le nostre conoscenze sono molto incomplete. Specialmente i dati che si trovano nella letteratura sui polisolfuri di calcio (che pure erano noti, in soluzione, fino agli alchimisti arabi del medio evo) sono incerti e contraddittori.

L'esistenza di un bisolfuro di calcio, affermata da Herschell, Thenard, Berzelius, venne negata da Schöne e da Geuther. Sècondo Schöne, il così detto bisolfuro, preparato bollendo zolfo nel latte di calce, è un polisolfuro basico della formula $3\,CaO \,.\, CaS_4 \,.\, 12\,H_2O$.

Secondo Geuther, ha la formula $2\,CaO \,.\, CaS_3 \,.\, 10\,H_2O$.

Berzelius descrive, oltre al bisolfuro, un pentasolfuro di calcio solubilissimo e non cristallizzabile che si forma trattando a caldo, con un eccesso di zolfo, una sospensione di solfuro di calcio nell'acqua.

Secondo Schöne, per azione dello zolfo sul solfuro di calcio, si forma soltanto CaS_4 che non può venir isolato allo stato solido. Se lo zolfo è in difetto, una parte del solfuro di calcio si decompone in solfidrato e idrato di calcio, e quest' ultimo si combina col tetrasolfuro formando un altro polisolfuro basico cristallizzato $4\,CaO \,.\, CaS_4 \,.\, 18\,H_2O$, al quale Geuther attribuisce invece la formula $3\,CaO \,.\, CaS_3 \,.\, 14\,H_2O$.

Infine, secondo Divers e Shimidzu, ai quali dobbiamo le ultime ricerche (1884) in argomento, il tetrasolfuro di calcio non esiste. Sciogliendo zolfo a caldo in una soluzione di solfidrato di calcio, si ha sviluppo di idrogeno solforato e formazione di CaS_5, anche se lo zolfo è in difetto. Nemmeno il CaS_5 è stato isolato allo stato solido.

Riassumendo: 1° nessun polisolfuro di calcio è stato ottenuto allo stato solido cristallino; 2° dalle soluzioni dei polisolfuri di calcio possono cristal-

[1] Lavoro eseguito nell' Istituto di Chimica generale dell' Università di Ferrara.

[2] Pervenuta all'Accademia il 2 luglio 1914.

[3] G. Bruni e A. Borgo, Gazz. chim., *38*, I, 279 (1908); Bloch, Höhn Ber., *41* (1908).

[4] Bloxam, Journ. chem. Soc., *67*, 306 (1895).

[5] Küster, Heberlein Z. anorg. Chem., *43*, 53 (1905); *44*, 431 (1905); W. Biltz e Wilke, Dörfurt. Z. anorg. Chem., *48*. 297 (1906).

[6] Hofmann e Höchtlen Ber., *36*, 3090 (1903); *37*, 245 (1904).

[7] G. Bruni e A. Borgo, Chemikerztg (1907), 1295.

lizzare sali basici di composizione ancora incerta; 3° non è ancora certa l'esistenza del tetra-e del pentasolfuro di calcio.

Nello studio di altri polisolfuri vennero utilizzati metodi fisico-chimici; per i polisolfuri di sodio, determinazioni di potenziale elettrico e di solubilità; per i polisolfuri di rubidio e di cesio, l'analisi termica; per i polisolfuri d'idrogeno, misure calorimetriche e determinazioni crioscopiche.

Tutti questi metodi non mi sembrano applicabili ai polisolfuri di calcio per la piccola solubilità dell'idrato di calcio, e perchè le soluzioni di questi polisolfuri non sono mai pure, ma contengono solfidrato, solfito, iposolfito.

Io ho pensato di applicare ai polisolfuri di calcio il mio metodo di *fissazione dei sali idrati labili* (1) mediante l'esametilentetrammina. Da me, da F. Calzolari e in seguito anche da G. Scagliarini e da G. Rossi furono descritti in questi ultimi anni numerosi composti di sali idrati con l'esametilentetrammina e sotto forma di composti con questa base vennero ottenuti, allo stato solido e ben cristallizzati, parecchi sali che in causa dell'instabilità dei loro anioni o di reazioni secondarie alle quali questi dànno origine, non si erano mai potuti isolare dalle loro soluzioni: ad esempio i persolfati di magnesio, manganese, cobalto, nickel (2), il nitrito manganoso (3), l'iposolfito rameico (4), ecc.

Anche sui polisolfuri di calcio, l'esametilentrammina si è dimostrata un prezioso agente fissatore degli idrati labili.

Io ho potuto ottenere, in bei cristalli prismatici giallo-aranciati, i seguenti composti di addizione:

$$CaS_5 . 10 H_2O . 2 C_6N_4H_{12}$$
$$CaS_4 . 10 H_2O . 2 C_6N_4H_{12} .$$

Il primo si ha per doppio scambio in soluzione tra pentasolfuro di ammonio e cloruro di calcio in presenza di esametilentetrammina: il secondo venne preparato in modo analogo impiegando una soluzione di polisolfuro di ammonio meno ricco in zolfo. Si ottiene l'uno o l'altro di questi composti, o una miscela dei due, facendo agire l'esametilentetrammina sopra soluzioni di polisolfuro di calcio preparate con calce e zolfo o con solfidrato di calcio e zolfo, e dalla natura del composto di addizione che si ottiene, si ha un'indicazione sulla natura del polisolfuro o dei polisolfuri contenuti nelle soluzioni impiegate.

Così io ho potuto mettere in chiaro che nella soluzione aranciata che si ha bollendo zolfo nel latte di calce, è contenuto il tetrasolfuro di calcio,

(1) G. A. Barbieri e F. Calzolari, Rendiconti Acc. Lincei, *19*, II, 584 (1910).
(2) G. A. Barbieri e F. Calzolari, Z. anorg. Chem., *71*, 347 (1911).
(3) G. Scagliarini, Rendiconti Acc. Lincei, *21*, II, 88 (1912).
(4) G. Rossi, Gazz. chim. ital., *42*, II, 185 (1912).

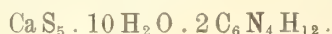
mentre in quella, che si ottiene saturando con zolfo una soluzione di solfidrato di calcio, è contenuto il pentasolfuro.

Non si può certamente escludere, in base a questi risultati, l'esistenza in dette soluzioni, di polisolfuri a contenuto minore di zolfo. È probabile, se esistono, che i loro composti di addizione con l'esametilentetrammina siano molto solubili e che nelle condizioni sperimentali realizzate non si separino allo stato solido.

Ricerche analoghe ho intrapreso sui polisolfuri di magnesio.

Parte sperimentale.

Pentasolfuro di calcio idrato ed esametilentetrammina.

$$CaS_5 . 10\,H_2O . 2\,C_6N_4H_{12}.$$

50 cc. di ammoniaca al 20 % vengono saturati con idrogeno solforato; poi si aggiunge un grande eccesso di fiori di zolfo e si scalda per un quarto d'ora a 40°-50°.

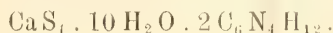
Nel liquido rosso raffreddato e filtrato si aggiungono 10 cc. di una soluzione di $CaCl_2$ al 50 % e 40 cc. di una soluzione satura a freddo di esametilentetrammina. Si ottiene tosto un abbondante precipitato cristallino giallo-aranciato che viene separato e spremuto alla pompa e lavato con alcool.

In questo prodotto, seccato all'aria fra carta da filtro, si dosò lo zolfo come SO_4 previa ossidazione con acqua ossigenata al 30 % in presenza di soda caustica: il calcio venne determinato come solfato: l'azoto col metodo Kjeldhal.

I risultati dell'analisi furono i seguenti:

	Calcolato per $CaS_5 . 10\,H_2O . 2\,C_6N_4H_{12}$	Trovato
Ca	6,06	5,99
S	24,28	24,41
N	16,97	17,40

Il composto di addizione del pentasolfuro di calcio con l'esametilentetrammina cristallizza in prismi giallo-aranciati, abbastanza stabili all'aria, non igroscopici. È poco solubile in alcool, molto più solubile in acqua con parziale decomposizione e con separazione di zolfo. Dalle soluzioni acquose concentrate, per aggiunta di alcool o di esametilentetrammina, cristallizzano dei prodotti giallo-aranciati che per un atomo di calcio contengono otto atomi di azoto, dieci molecole d'acqua e una quantità di zolfo che sta fra i quattro e i cinque atomi. Probabilmente sono miscele del composto di addizione del pentasolfuro con quello del tetrasolfuro.

Tetrasolfuro di calcio idrato ed esametilentetrammina
$CaS_4 . 10 H_2O . 2 C_6N_4H_{12}$.

In 50 cc. di ammoniaca al 20 %, dopo saturazione con idrogeno solforato, si sciolgono, a caldo, gr. 2,5 di zolfo, poi si procede come nella preparazione del composto precedente.

Calcolato per $CaS_4 . 10 H_2O . 2 C_6N_4H_{12}$		Trovato
Ca	6,46	6,32-6,50
S	20,74	20,1-20,5
N	18,12	17,62-17,97-18,35

Il composto di addizione del tetrasolfuro si presenta in cristalli prismatici aranciati ed è solubile in acqua senza apparente alterazione. Per aggiunta di alcool o di $C_6N_4H_{12}$ alle sue soluzioni concentrate, cristallizzano, con scarso rendimento, dei prodotti che contengono, per un atomo di calcio, due molecole di esametilentetrammina, dieci molecole di acqua e un po' più di quattro atomi di zolfo. Ciò si può spiegare ammettendo che, nell'atto della soluzione, si abbia una parziale decomposizione del tetrasolfuro e che lo zolfo che si libera dia origine a un po' di pentasolfuro.

Azione dell'esametilentetrammina
sopra soluzioni di polisolfuri di calcio.

In un pallone di vetro si scaldano per tre ore all'ebollizione 500 cc. di acqua con 60 gr. di calce viva e 20 gr. di zolfo. Il liquido rosso-bruno che si ottiene, raffreddato e filtrato dà, per aggiunta di una soluzione concentrata di esametilentetrammina, un precipitato cristallino (I) che all'analisi risultò essere il composto di addizione del tetrasolfuro. Un composto quasi identico (II) si ottiene impiegando nella preparazione del polisolfuro di calcio 60 gr. di zolfo e 20 gr. di calce.

Calcolato per $CaS_4 . 10 H_2O . 2 C_6N_4H_{12}$		Trovato I	Trovato II
Ca	6,46	6,48	6,33
S	20,74	21,2	20,54
N	18,12	17,97	18,25

In 50 cc. di latte di calce preparato con 5 gr. di calce viva purissima si fa passare fino a rifiuto una corrente d'idrogeno solforato in modo che quasi tutta la calce passi in soluzione. Si filtra, si aggiunge un eccesso di zolfo al filtrato e si scalda a bagno-maria finchè non si ha più sviluppo di

idrogeno solforato. Si ottiene così un liquido rosso nel quale l'aggiunta di esametilentrammina determina un precipitato cristallino che all'analisi risultò essere il composto di addizione del pentasolfuro.

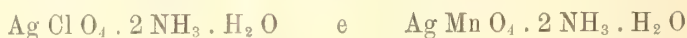
	Calcolato per $CaS_5 . 10 H_2O . 2 C_6N_4H_{12}$	Trovato
Ca	6,06	6,33
S	24,28	24,08
N	16,97	17,57

Chimica. — *Isomorfismo fra perclorati e permanganati* (1). Nota di G. Scagliarini e A. Marangoni (2), presentata dal Socio G. Ciamician.

I. W. Retgers (3) a proposito dell'isomorfismo fra permanganati e perclorati dei metalli alcalini, mise in rilievo il fatto che da una soluzione calda di perclorato e permanganato di argento si separano cristalli di perclorato di argento colorati in verdognolo dal permanganato.

Da ciò questo autore trasse la conclusione che i due sali, quantunque entro limiti ristrettissimi, sono fra loro isomorfi.

Se però si fosse potuto fare entrare rispettivamente in ciascuna molecola dei due composti altri aggruppamenti atomici identici, in modo che il rapporto fra parte isomorfogena e parte in comune ai due sali fosse ancora diminuito, od in altre parole se l'edificio molecolare loro fosse diventato meno dissimile, era da attendersi altresì un aumento nella miscibilità dei due composti allo stato solido. Questo riuscimmo a dimostrare ricorrendo al perclorato e permanganato di argento ammoniacale. Il primo sale preparato da Mitscherlich, non fu mai analizzato; il secondo venne analizzato da Klobb (4), il quale gli attribuì la formula $Ag\,Mn\,O_4 . NH_3$. Dalle nostre analisi risultano avere rispettivamente le formule:

$$Ag\,Cl\,O_4 . 2\,NH_3 . H_2O \quad e \quad Ag\,Mn\,O_4 . 2\,NH_3 . H_2O$$

Dalle soluzioni dei due sali si possono ottenere cristalli misti, i quali contengono sino il venticinque per cento circa di permanganato disciolto nel corrispondente perclorato. Queste soluzioni solide naturalmente hanno colori

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Pervenuta all'Accademia l'8 lug io 1914.

(3) Zeit. f. Phis. Chemie, VIII, B. pag. 20.

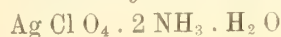
(4) C. R. *103,* 384 (1886).

che dal violetto scurissimo, nelle miscele contenenti il massimo di permanganato, vanno al violetto pallido in quelle che ne sono povere.

Ora questo aumento di miscibilità allo stato solido non può essere soltanto attribuito alla maggiore solubilità in acqua dei due ammoniacati rispetto al perclorato e permanganato di argento, ma piuttosto alla aumentata somiglianza dei due complessi provocata dall'entrata dell'ammoniaca e dell'acqua nelle rispettive molecole.

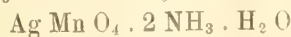
Allo scopo di estendere le ricerche sull'isomorfismo fra permanganati e perclorati studiammo alcuni sali relativi ai metalli bivalenti. Già G. A. Barbieri e F. Calzolari [1] avevano preparato i perclorati di magnesio e di nichel colla esametilentetrammina delle formule: $Mg(ClO_4)_2 . 8 H_2O + 2 C_6H_{12}N_4$ e $Ni(ClO_4)_2 . 8 H_2O + 2 C_6H_{12}N_4$. I permanganati corrispondenti da noi preparati hanno formule analoghe contenendo la stessa quantità di acqua e di esametilentetrammina e precisamente: $Mg(MnO_4)_2 . 8 H_2O + 2 C_6H_{12}N_4$ e $Ni(MnO_4)_2 . 8 H_2O + 2 C_6H_{12}N_4$. Era prevedibile che questi sali fossero fra loro isomorfi nel più esteso senso.

Di fatti se ne possono preparare cristalli misti in tutti i rapporti, cristalli aventi tinte cupe quasi nere, quando predomina nella miscela il permanganato sul perclorato, oppure tinte violetto-risplendenti di varie gradazioni quando al contrario predomina il perclorato.

Perclorato di argento ammoniacale.
$AgClO_4 . 2 NH_3 . H_2O$

Si prepara aggiungendo ad una soluzione concentrata di nitrato di argento ammoniacale una soluzione pure concentrata di perclorato sodico. Si ottengono bei cristalli aghiformi che filtrati e lavati alla pompa con acqua, vengono da essa ricristallizzati. Asciugati su piatto poroso vennero analizzati:

Calcolato per $AgClO_4 . 2 NH_3 . H_2O$		Trovato		
Ag	41,74	41,90	41,82	41,57
NH_3	13,11		13,10	13,30

Per conservarli a lungo occorre difenderli dalla luce.

Permanganato di argento ammoniacale.
$AgMnO_4 . 2 NH_3 . H_2O$

Viene preparato versando una soluzione di permanganato potassico in un'altra concentrata di nitrato di argento ammoniacale. È opportuno operare

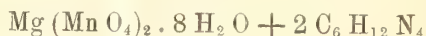
[1] Questi Rendiconti, vol. XX, 1° semestre, pag. 120 (1911).

con un diffetto della prima soluzione per avere cristalli meglio formati e più brillanti.

Si ottengono così cristallini di colore scuro a riflessi metallici, di forma simile a quelli del perclorato. Non si prestano ad essere cristallizzati.

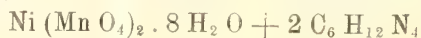
Calcolato per $AgMnO_4 . 2NH_3 . H_2O$		Trovato		
Ag	38,82	38,60	38,75	38,63
NH_3	12,20	12,22	11,98	

Permanganato di magnesio ed esametilentetrammina.

$$Mg(MnO_4)_2 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$$

Si prepara aggiungendo una soluzione concentrata di permanganato potassico ad una pure concentrata di acetato di magnesio ed esametilentetrammina. Tosto si vanno formando i cristalli di permanganato di magnesio ed esametilentetrammina che vanno ad incrostare le pareti del recipiente dove avviene la reazione. È opportuno filtrarli rapidamente giacchè l'eccesso del permanganato stando in contatto colla esametilentetrammina in parte vien ridotto a biossido di manganese che così andrebbe ad inquinare il sale di magnesio precedentemente formatosi. Il permanganato di magnesio ed esametilentetrammina si presenta in piccoli cristalli scuri e risplendenti. Non può essere ricristallizzato senza che in parte si alteri.

Calcolato per $Mg(MnO_4)_2 . 8H_2O + 2C_8H_{12}N4$		Trovato		
Mg	3,55	3,76	3,64	3,83
Mn	16,02	15,86	15.90	
N	16,32	16,36	16,38	

Permanganato di nichel ed esametilentetrammina.

$$Ni(MnO_4)_2 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$$

Si prepara come il precedente di magnesio. Cristalli scuri e risplendenti, simili per colore e per forma a quelli del permanganato di magnesio ed esametilentetrammina. Il composto non si presta ad essere ricristallizzato.

Calcolato per $Ni(MnO_4)_2 . 8H_2O + C_6H_{12}N_4$		Trovato	
Ni	8,01	8,06	8,07
Mn	15,26	15,48	15,40
N	15,58	15,64	15,69

Parassitologia. — *Altre osservazioni e ricerche sulle tignuole della vite.* Nota II del dott. M. Topi, presentata dal Socio B. Grassi.

Per potere più facilmente seguire lo sviluppo delle generazioni delle tignuole della vite, ho avuto occasione di catturare, in recipienti contenenti liquidi in fermentazione, le farfalle di *Polychrosis* (*Eudemis*) *botrana* e di *Conchylis ambiguella*; nel medesimo tempo ho segnalato la presenza della *Oenophthira pilleriana*. Questi argomenti formano l'oggetto della presente Nota.

In primavera avevo già tentato, con molto scarsi risultati, la cattura delle *Eudemis* e delle *Conchylis* in vasi contenenti un liquido in fermentazione (melassa e feccia di vino diluiti in acqua). Questi tentativi ho ripetuti in estate, proponendomi i seguenti scopi:

a) misurare il potere attrattivo di queste *pièges alimentaires*, consigliate nella lotta contro la *Conchylis* e l'*Eudemis*, per apprezzarne l'efficacia pratica;

b) seguire ulteriormente lo sviluppo delle tignuole, notando il periodo massimo di schiusa delle farfalle, per la cui determinazione, necessaria quando si vogliano adottare gli insetticidi contro le larve, il metodo è, almeno in estate, di indubitata utilità;

c) avere un'ulteriore riprova delle rispettive proporzioni di *Conchylis* e di *Eudemis*.

Furono posti ai quattro angoli di una vigna di circa mezzo ettaro di superficie — a sua volta in contiguità, da ogni lato, con altre vigne — quattro recipienti di terracotta verniciata, a forma di piccolo vaso da fiori, contenenti, per oltre metà della loro capacità, il liquido in fermentazione suddetto. Ogni tre o quattro giorni si aggiungeva acqua per sopperire alle perdite per evaporazione.

Si riassumono nel seguente prospetto i risultati ottenuti, riunendo, per brevità, le cifre delle catture di tre giorni. I vasi I e II si trovavano a mezza costa; i vasi III e IV presso la valle:

GIORNI	VASO I	VASO II	VASO III	VASO IV	*Conchylis*	*Eudemis*	TOTALE
9-12 luglio . . .	0	1	0	0	1	0	1
12-15 » . . .	1	7	0	0	1	7	8
15-18 » . . .	4	3	1	2	1	9	10
18-21 » . . .	3	2	0	3	1	7	8
21-24 » . . .	1	6	1	0	1	7	8
24-27 » . . .	12	12	4	2	3	27	30
27-30 » . . .	5	7	1	0	1	12	13
30 luglio-2 agosto .	0	2	1	0	1	2	3
2-5 agosto . . .	0	2	0	0	0	2	2
Totali . . .	26	42	8	7	10	73	83

Nei vasi abbiamo raccolto inoltre: molti Cerambicidi (principalmente *Aromia moschata*, *Purpuricenus Koelheri*), un grandissimo numero di *cetonie*, alcune *crisope* e pochi altri insetti (ditteri e imenotteri), e due *pirali* soltanto. Questa farfalla sembra infatti meno attirata dai liquidi in fermentazione, e sarebbero più efficaci, per la sua cattura, le lampade.

Contemporaneamente F. Monticelli, che ha collaborato meco in questa ricerca, su di una vite a grande vegetazione, disposta a spalliera per una lunghezza di circa 5 metri contro un muro di un fabbricato civile nell'interno del paese, faceva le seguenti prove comparative, adoperando liquidi diversi. (In un vaso venne usato l'aceto forte diluito in acqua; nell'altro vino dolce diluito egualmente. Le farfallette catturate furono esclusivamente *Eudemis*):

GIORNI	*Eudemis* catturate		TOTALE	*Osservazioni*
	nell'aceto diluito	nel vino dolce diluito		
18-21 luglio . . .	0	1	1	Oltre le farfallette annegarono nei liquidi molti imenotteri, probabilmente parassiti delle tignole; in maggior numero si rinvennero nel recipiente con aceto.
21-24 » . . .	1	0	1	
24-27 » . . .	2	7	9	
27-30 » . . .	2	2	4	
30 luglio-2 agosto .	2	2	4	
2-5 agosto . . .	0	7	7	
5-8 » . . .	0	1	1	
8-11 » . . .	0	0	0	
Totali . . .	7	20	27	

Come si vede, in questa tabella si notano, nel vino dolce, due massimi, di cui il secondo (dal 2 al 5 agosto) non ha riscontro nelle prove in aperta campagna. Può supporsi che le femmine catturate avessero già, a quest'epoca, deposto le uova; ma non vennero fatte osservazioni in proposito.

Quest'ultima esperienza e le recenti prove fatte in Francia fanno ritenere i liquidi in fermentazione come i più adatti per la cattura delle farfalle

Ciò nonostante, se consideriamo lo scarso numero di individui catturati in località intensamente vitata — anche se vogliasi attribuire in parte la causa alla non grave infezione dell'annata — devesi tuttavia concludere che debole è l'attrazione esercitata dal liquido, e quindi ben scarsa deve essere la protezione che con tale sistema si conferisce al vigneto. Il debole potere attrattivo, infatti, porta di conseguenza che, volendo ottenere risultati di certa efficacia, il numero dei recipienti di cattura per ettaro deve essere molto elevato, e quindi grande la spesa — oltre quella, diremo così, d'impianto — di mantenimento, perchè i vasi siano sempre in grado di funzionare.

Dovrebbesi inoltre togliere dalle cifre date sopra, per dedurre la vera efficacia del metodo, almeno la cifra delle femmine aventi già deposto le uova, se non anche quella dei maschi.

Se a ciò si aggiunge l'inconveniente, comune anche a questo metodo di lotta, di potere esplicare la sua efficacia soltanto se generalizzato, mentre il suo costo ed i suoi beneficî relativi, e non assoluti, si oppongono sia ad una rapida volontaria diffusione del sistema, sia alla possibilità di renderlo obbligatorio, sembrami doverci fare escludere tale metodo dal novero di quelli di pratica adozione.

Mi sembra invece che il metodo dei recipienti di cattura abbia un vero valore pratico, se di esso ci serviamo non come metodo diretto di lotta, ma sibbene come avvisatore per i trattamenti insetticidi contro le larve. È infatti di una mirabile semplicità, e qualunque vignaiolo può, con brevissimo tirocinio, riconoscere e contare, nei recipienti, le farfallette nemiche, e quindi affrettarsi ad effettuare i trattamenti insetticidi tosto che veda il numero delle farfalline cominciare a declinare, dopo aver raggiunto la cifra più alta; a meno che non si preferisca, come sarebbe più consigliabile, fare più trattamenti, sempre basandosi sul numero delle farfalle catturate. Essendo infatti indubbia l'efficacia dei diversi insetticidi se essi agiscono contro le larve appena dischiuse dall'uovo, si ottiene ciò, facendo seguire, al periodo del massimo volo, il trattamento con insetticidi, che viene quindi effettuato contemporaneamente o prossimamente alla deposizione delle uova ed alla loro schiusura.

* * *

Seguendo lo sviluppo delle generazioni, abbiamo raccolto, ai primi di giugno, larve di *Eudemis*, sottili e svelte, lunghe 8-9 mm.; e larve di *Conchylis*, tozze e pigre, della medesima lunghezza.

Alla metà di giugno la vite era in completa fioritura.

Com'è noto, l'incrisalidamento estivo avviene nei luoghi più disparati; ciò nonostante, si rinvengono più raramente nelle località predilette come rifugio invernale. Più frequentemente si rinvengono crisalidi nel grappolo e negli invogli di foglie formati dalla *pirale*.

Ai primi di luglio svolazzano i primi adulti della seconda generazione; tutti gli individui raccolti in questi giorni, in grandissima prevalenza *Eudemis*, erano maschi; è dunque accertata, anche per questa specie, la comparsa dei maschi prima di quella delle femmine.

***

Fino dai primi tempi della mia permanenza in Alice, avevo notato, almeno in certe località, molto numerose larve di *pirale* (*Oenophthira pilleriana*). Pur tuttavia, nonostante la loro relativa abbondanza, non si lamentano danni, limitandosi questi a poche foglie erose e ad altre, che sono dalle larve incise nel picciuolo e più o meno avvoltolate. Ho però trovato anche qualche grappolo addirittura devastato dalle larve; e, più spesso, parti del grappolo seccate per l'incisione della rachide (questo danno è fatto spesso anche da larve di *Eudemis*); ma, ripeto, i danni sono stati, finora, di lievissima entità. La ragione di ciò devesi, con ogni probabilità, ricercare nella abbondanza di parassiti, che tengono in freno la *pirale*, non permettendone la troppo grande moltiplicazione. Dalle crisalidi ho ottenuto infatti in abbondanza diverse specie di *Tachinidi*. Ho trovato larve che avevano fissata esternamente sugli anelli toracici una larva di un parassita; ma tenute in capsula, la larva del parassita e l'ospite sono morti prima di compiere il loro sviluppo. Altre larve di *pirale* avevano sulla testa o sul torace un uovo, forse di *Tachinide*, saldamente aderente. Ho trovato infine larve di *pirale* parassitizzate da un *Proctotrupide*, le cui larve vivono in gruppo sul corpo del bruco, ed al termine del loro sviluppo si filano i loro bozzoletti in vicinanza della spoglia della loro vittima.

Si deve con ogni certezza alla lunga serie dei suoi parassiti, se la *pirale* si è mantenuta finora in limiti pressochè trascurabili. Si è voluto tuttavia citarla per segnalarne la presenza, che fa temere che, con gli alti e bassi nella moltiplicazione che sono soliti nella *pirale*, possano venire annate in cui la nostra viticultura debba anche sopportare gli attacchi di questo fiero parassita.

E M.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76) Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI. Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 1°. Sem. 2°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 1°-2°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-X. Fasc. 7°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

presentate all'Accademia durante le ferie del 1914.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 19 luglio 1914.* N. 2.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

5

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XXIII.° — Fascicolo 2°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo)

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo).

Biologia. — *Nuovi contributi alla conoscenza delle Fillosserine. II* [1]. *Fuoriuscita dal terreno, delle prime larve (neonate) della fillossera della vite* [2]. Nota del Socio B. Grassi [3].

Fin dal 1868 Faucon scopriva che, d'estate, le giovani fillossere abbandonano le viti su cui sono nate, che attraverso le fenditure del suolo escono dalla terra e che, aiutate o no dal vento, arrivano alle radici di altre viti; ma soltanto alcuni anni dopo (1872-73) faceva sopra questa migrazione osservazioni metodiche, dalle quali risultava che essa aveva luogo circa dalla metà di giugno fino alla metà di settembre. Nel 1879 ritornava sull'argomento e segnalava il ritardo nella comparsa delle neonate alla superficie del suolo fino alla metà di luglio. Le osservazioni di Faucon trovarono conferma da parte di Bazille (1872), di Boiteau (1876), di Cornu (1878), di Mayet (1890): non poterono invece venir confermate da Duclaux (1872), nè dal celeberrimo Fabre (1880). In ogni caso vennero ritenute di molto mediocre importanza per la diffusione della fillossera da De Lafitte e dal padre degli studî fillosserici, il Balbiani, il quale credeva necessaria per la perpetuazione della fillossera la generazione sessuata, e perciò riteneva le alate infinitamente più temibili delle attere migranti, delle quali evidentemente, perciò, non valeva la pena di curarsi.

(1) Vedi questi Rendiconti 1912, vol. XXI, pag. 543.
(2) Pervenuta all'Accademia il 15 luglio 1914.
(3) Queste ricerche sono state fatte per incarico del Ministero di agricoltura.

Quando gli studî del francese Faucon avrebbero dovuto servire di fondamento pratico per la difesa contro la fillossera nel suo paese, questo, piuttosto che alla difesa, rivolgeva le sue cure alla ricostituzione dei vigneti. Così è che i viticultori francesi quasi non ebbero occasione di preoccuparsi della migrazione scoperta dal Faucon. L'Italia invece, ancora molto limitatamente invasa, con infinite estensioni di viti da difendere, avrebbe potuto trarne grande profitto.

Sventuratamente Franceschini, al quale era stato affidato lo studio della fillossera in Italia, non riusciva a confermare le osservazioni del Faucon, e le metteva perciò in non cale. Egli infatti scriveva nel 1895: « Per quanto più e più volte abbia faticato sotto il cocente sole, durante l'estate, per cercare, sul suolo di vigneti assai infetti fillossere ipogee in via di migrare dall'una all'altra vite, non mi riuscì mai a vederne alcuna ».

Ancora nel 1903 lo stesso Franceschini scriveva: « È stato da alcuni autori detto che la stessa forma attera può essere trasportata dal vento. Io non ebbi mai la fortuna di vedere le attere sotterranee, come altri dissero, camminare numerose sul terreno in modo da esporsi alla possibilità di essere sollevate e trasportate da venti impetuosi ». « Il Faucon », aggiunge in nota il Franceschini, « riferì di aver più volte osservato, sul suolo, larve camminare evidentemente in cerca di viti con radici succulente ».

Quando più tardi (1808-1809) abbiamo dimostrato che l'alata non era che uno spauracchio, ossia che la paura dell'alata era infondata perchè la sua influenza sulla vite europea poteva ritenersi praticamente nulla, noi abbiamo voluto ad ogni buon conto tornare sulle osservazioni di Faucon per escludere con tutta sicurezza che quel danno, che non producevano le alate, potessero farlo le giovani migranti. Invece, con nostra infinita meraviglia, non tardammo ad accertare che al Franceschini era sfuggito, non si comprende come, un fenomeno facile ad osservare; e che Faucon aveva pienamente ragione.

Da questo fatto nuovo e inaspettato sorgeva il bisogno di ricerche metodiche per un paio d'anni in varie località, al fine di metterci in grado di giustamente valutarne tutta la portata. Ma purtroppo, giunti a questo punto, per ragioni ben note, che qui non è il caso di esporre, non mi trovai più in condizioni di continuare le ricerche. Fu così che mi decisi a pubblicare nel 1912 la mia monografia sulla fillossera, lasciandola monca nella parte riferentesi alla diffusione, pur conservando la speranza di aver l'occasione di completarla in un tempo prossimo.

Purtroppo, nel 1912 ho potuto raccogliere una sola osservazione. Neri Francesco, dalla dott. Foà e da me addestrato nelle ricerche sulla fillossera e sicuro osservatore, potè sulle colline di Altamura (Bari), il 5 agosto (giornata ventosa) catturare tre neonate a venti centimetri dal suolo sopra una palina oleata (denominiamo per brevità *palina oleata* una carta intrisa d'olio, o,

più brevemente, una carta oleata, fissata sopra un'assicella verticale sostenuta da un palo sottile fermato alla sua volta nel suolo). Purtroppo le ricerche dovettero venire interrotte; ma anche quest'unica cattura era per me importante, perchè confermava l'osservazione fatta nel territorio di Trani dal Topi (1910), il quale presso il ceppo di una vite aveva sorpreso la fuoriuscita delle neonate per varî giorni di seguito in luglio, fuoriuscita che purtroppo il Testaj non aveva potuto sorprendere, ad onta di ricerche che egli ci assicurava di aver fatto diligentemente per molti giorni di seguito. Del resto, la migrazione delle prime larve alla superficie era già da noi stata accertata a Fauglia (Pisa) e a Oleggio (Novara), come si legge nella mia monografia. Soltanto a partire dall'agosto 1913 ho potuto far riprendere le ricerche metodicamente. Neri, tornato ad Altamura nella seconda metà di agosto, in tre punti fillosserati trovava, durante quattro giornate di osservazioni, una diecina di neonate che vagavano alla superficie del suolo.

Poco dopo (11-IX-1913), a Barletta (Bari), in terreni semicompatti (argillo-calcarei) il delegato tecnico antifillosserico G. Tramoni — messo a mia disposizione per le ulteriori ricerche dal Ministero di agricoltura — insistendo nelle ricerche, alle quali era stimolato dall'esempio del Neri e da me, trovava finalmente (il *finalmente* è del bravo delegato) le neonate che fuoriuscivano dal terreno. Diciamo subito, aggiunge il Tramoni nella relazione a me diretta intorno alle sue ricerche, che questo fenomeno (a partire dall'11-IX) si è verificato ininterrottamente sino alla fine di dicembre. Esso è stato sempre limitato al terreno screpolato. La fuoriuscita avveniva anche dove le crepe erano angustissime, e talvolta, benchè limitatamente, anche dagli spazî tra il tronco e il terreno. Invece, dove il terreno era zappato, non si è mai riusciti a trovare alla superficie una sola neonata. Nel terreno screpolato la migrazione, in certi tempi, si verificava quasi dappertutto; evidentemente, questi periodi dovevano coincidere con quelli di più abbondante moltiplicazione delle fillossere e con lo screpolamento del terreno susseguente alle pioggie. In generale, soltanto da certi ceppi si dipartivano le fillossere migratrici; e anzi questi ceppi erano, di solito, pochi. La quantità delle migratrici variava molto: talvolta in 1 cmq. se ne trovavano venti e nessuno nei venti mq. circostanti. La migrazione, nell'ultima decade di settembre, è stata fortissima: qualche momento se ne potevano contare perfino 50 nell'àmbito di un sol ceppo. Si ebbe un notevole rallentamento nella migrazione, soltanto dopo la prima decade di ottobre: i ceppi donde si dipartivano le migratrici, si ridussero a 1-2-3 ‰. Le ultime migratrici furono vedute il 23 dicembre, e forse se ne sarebbero trovate altre anche nei giorni successivi, se il terreno, a causa del disgelo, non si fosse appantanato.

Non ostante le più accurate osservazioni, la migrazione a Barletta non fu più riscontrata nei mesi successivi fino al 2 maggio; si deve ritenere che in questo intervallo fra il dicembre (1913) e il maggio (1914) essa sia

totalmente mancata. Giova qui mettere in rilievo che a Barletta il risveglio delle fillossere ibernanti è cominciato verso la fine della prima decade di marzo; che le prime uova si riscontrarono l'11 aprile, e le prime neonate il 25 aprile. Perciò l'inizio della migrazione è stato press'a poco contemporaneo alla comparsa delle prime neonate dell'anno, figlie, cioè, delle ibernanti. La migrazione andò man mano intensificandosi nei mesi di maggio, di giugno fino ad oggi (7 luglio). Per citare alcune cifre, dal 29 al 31 maggio, dopo tre giornate di vento fortissimo, intorno a 15, 20 e 8 ceppi furono trovate rispettivamente 0, 4, 6 neonate; il 1° giugno, intorno a 12 ceppi se ne trovarono 9; dal 2 al 5 giugno intorno a 20, 22, 17 e 15 ceppi, furono trovate rispettivamente 35, 40, 50, 60 neonate. Non di rado si trovarono 40 neonate, in un giorno, intorno ad un sol ceppo. Il 3 luglio, intorno ad un sol ceppo, si contarono, dopo le ore 15, fino a 50 migratrici (prima delle 15 se ne erano vedute soltanto 2 o 3). Anche in questi mesi la migrazione è parsa limitata ai terreni screpolati, e anche in essi non si riscontrava contemporaneamente in tutte le viti (1 ogni 3-4 ceppi infetti), ed è diventata generale soltanto in seguito a pioggie con conseguente screpolatura del terreno.

L'anno scorso il Tramoni, come ho detto, non ha potuto accertare la fuoriuscita delle neonate prima dell'11 settembre; ciò potrebbe far pensare ad una sosta estiva; ma è molto più probabile che, cercando accuratamente, si possa trovare qualche migratrice anche nei mesi di luglio e di agosto.

La migrazione è stata osservata dal Tramoni anche in terreno molto differente da quello di Barletta; così a San Severo (Foggia) (terreno sabbio-argilloso), tanto in autunno quanto in primavera.

Le neonate venute alla superficie, vagano qua e là: nelle ore calde, quando trovano qualche ostacolo che le protegga dal sole, vi si rifugiano volentieri, ma per poco. Nella seconda metà di dicembre sono molto lente; appena uscite dalle crepe, invece di camminare si soffermano per qualche tempo come per riscaldarsi. Già nella terza decade di ottobre la fuoriuscita era limitata dalle 11 alle 14 circa.

In complesso, durante i mesi caldi, la fuoriuscita si verifica per tutta la giornata, mentre nei mesi freddi è limitata alle ore calde.

Su quattro altri punti il Tramoni ha fissato la sua attenzione.

1°) Il primo riguarda la tendenza delle migratrici a portarsi in alto: esse cercano di salire sulle piccole sporgenze; talvolta montano sulle branche del ceppo. Questa osservazione conferma le nostre che si leggono già nel mio grosso volume sulla fillossera.

2°) Il secondo punto riguarda l'influenza del vento sulle neonate fuoriuscite. Anche nelle giornate ventosissime (per es. quando l'anemometro segnava 36 km. all'ora), il vento arriva alla superficie del suolo con una velocità così debole che basta qualunque piccolo ostacolo, costituito magari

da un minuscolo granellino di sabbia, per annullarne l'effetto. Soltanto quando qualche neonata resta libera, senza alcun riparo, ovvero mentre sta superando qualche ostacolo, ovvero, infine, se, caduta, rimane colle zampe in aria e fa sforzi per rialzarsi, in questi momenti lo spirare di un vento un po' forte può portarle via. È difficile di precisare quanto lontano possano venire spostate: se, cioè, soltanto a qualche centimetro di distanza, o molto di più. Per avere in mano fatti sicuri, il Tramoni insistette nell'esposizione di molte paline oleate (vedi sopra), opportunamente collocate contro il vento; ma non riuscì mai a trovarvi appiccicata alcuna giovane larva. Bisogna tuttavia ammettere la possibilità che venti forti, specialmente se vorticosi, sollevino le fillossere e le portino lontano. Probabilmente in terreni più o meno accidentati (le osservazioni di Tramoni sono state fatte in terreni piani), il trasporto avverrà più facilmente, potendo il vento giocare meglio. È ovvio che il vento agirà più agevolmente quando le fillossere si trovano sollevate dal suolo. Forse con questa circostanza è collegata la tendenza della fillossera a portarsi in alto.

A me sembra — scrive Tramoni — che, di solito, il vento, più che sollevare le giovani fillossere, le sposti di tratti più o meno grandi, lasciandole vicino alla superficie del terreno.

Il non aver potuto catturare neonate sulle paline oleate, fece venire il dubbio che le fillossere evitassero l'olio: senonchè, distesi sul suolo, vicino ai ceppi donde uscivano le migratrici, alquanti pezzi di carta oleata, non si tardò a trovarvele spesse volte impigliate; anzi si osservò che qualcuna arrivava a liberarsene e a proseguire il suo cammino [1].

Tramoni, per studiare meglio l'azione del vento, il 16 ottobre, per es., fece dei cumuletti di terra, alti da 5 a 10 cm., lunghi e larghi da 15 a 20 cm., in mezzo al vigneto; e dopo averne compressa la sommità, vi disseminò moltissime fillossere. Il 17 ottobre, il vento, abbastanza forte, non riuscì a sparpagliarle. Il 19 vi si trovavano ancora.

3°) Le migranti sono, come noi avevamo già determinato, neonate (prime larve). Eccezionalmente fuoriescono anche forme più avanzate nello sviluppo: ciò si è verificato dopo la seconda decade di ottobre, fino alla metà di dicembre. Di due individui da me esaminati, uno era una premadre, l'altro una preninfa.

4°) Quando spirano forti venti, la migrazione sembra mancare, ovvero essere molto scarsa. In realtà persiste, e lo si può dimostrare colle carte oleate. Dopo forti venti per qualche giorno (1-2), la migrazione è veramente molto diminuita, quasi fosse stata fatta una certa disinfezione: il vento deve aver portato via tutte le migratrici che ha incontrate (Faucon aveva notato

[1] Sembra che, a parità di condizioni, sulle carte unte di glicerina il numero delle neonate catturate sia costantemente molto maggiore che non su quelle unte d'olio.

che, quando si levava vento, le giovani fillossere, vaganti alla superficie, bruscamente e completamente sparivano; e altre emigranti non si vedevano più dopo che era subentrata la calma).

Tutte queste osservazioni sono state da me desunte dalla relazione di Tramoni che mi fece accertare *de visu* l'esodo delle neonate in occasione delle visite da me fatte in Puglia.

*
* *

Altre osservazioni vennero intraprese dal dott. Topi ad Alice Belcolle (Alessandria) nel 1914. Riporto una breve relazione da lui inviatami:

« Le ricerche sull'uscita delle neonate alla superficie sono cominciate il 1° giugno, ed hanno avuto subito risultato positivo. Un esame delle radici, fatto il 15 maggio, aveva fatto riscontrare soltanto madri ed uova senza neonate. È poi piovuto dal 15 al 18 maggio, e più violentemente dal 24 al 26 maggio. Quindi la fuoriuscita delle fillossere, precedentemente al 1° giugno, non può esser stata che scarsa.

« Le osservazioni sono continuate ogni giorno; qualche volta sono state interrotte dalla pioggia. Sono state fatte ricerche in diverse località fillosserate, in terreni argillosi compattissimi, in terreni calcarei ed in terreni sciolti, quasi sabbiosi. Ovunque, quotidianamente, si sono vedute fillossere alla superficie, in maggiore o minore quantità. Il 15 giugno, in terreno compatto, calcareo-argilloso, sono state raccolte 30-40 neonate in uno spazio di circa 15 cmq., in meno di mezz'ora. In tutta la mattina, nella stessa vigna ma presso altre viti pure fillosserate, non si poterono vedere più di due neonate.

« Nei terreni compatti, molto crepacciati, sembra, dalle osservazioni fatte finora, che le fillossere escano solo da certi punti della superficie, probabilmente dove una radice, o porzione di ceppo fillosserato, è in corrispondenza con l'esterno per mezzo di una crepa; nei terreni sciolti, la fuoriuscita appare più uniforme e frequente su tutta la superficie, ma anche qui sembra vi siano dei punti ove la fuoriuscita è più abbondante. Scavando in questi punti, ho trovato quasi sempre in corrispondenza radici o parti del ceppo fillosseratissime, a debolissima profondità.

« Anche nei terreni sciolti, dove si sono vedute le prime larve, il suolo è sempre crepacciato; s'intende che qui, a differenza dei terreni argillosi, le crepe sono strette e frequenti. In questa località non esistono terreni tanto sabbiosi dove non si formino crepe.

« Dopo ventiquattro ore da una forte pioggia, con terreno ancora umido, le crepe si sono già formate e si può osservare la fuoriuscita delle larve; queste camminano bene sul terreno umido e duro; i minuti granellini di sabbia dei terreni sciolti o non troppo compatti ne ostacolano terribilmente il cammino; s'incrostano sulle antenne, sul dorso e sulle zampe dell'insetto, che cade e non riesce a proseguire; ed in un tempo più o meno breve ne determinano

la morte per essiccamento. Dove si trova un po' di sabbia fine, è facile di trovare fillossere morte, talvolta abbastanza numerose.

« Tutte le fillossere vedute finora, sono state neonate; solo una era al 2° o 3° stadio.

« In generale tendono a salire sui mozzi di terra, sui fuscelli, anche sul ceppo; una l'abbiamo veduta salirvi fino ad un'altezza di circa 20 cm. dal terreno. L'azione del vento, non sembra, almeno con l'osservazione diretta, essere assai rilevante; con vento assai forte, ancorchè esso agisca il più liberamente possibile, non abbiamo mai avuto l'impressione che le fillossere fossero trasportate per oltre pochi centimetri. È evidente che queste osservazioni si riferiscono a fillossere vaganti sul terreno, anche in vigne molto deperite, con venti forti ma non turbinosi; la cosa può cambiare totalmente aspetto ove si tratti di fillossere alzatesi dal terreno salendo su viti, canne, pali ecc., o di condizioni particolari di giacitura (sommità di una collina ecc.), e di venti d'uragano. La fuoriuscita si continua per tutto il giorno; in questi giorni (fine di giugno) è stata constatata dalle 5 della mattina fino alle 20.

Ho dubitato che sul venire in maggiore o minore numero alla superficie influisse la maggiore o minore luminosità della giornata, cioè il cielo più o meno coperto. Ma osservazioni successive mi hanno persuaso che ciò non ha alcuna influenza: tanto con cielo coperto che con cielo sereno le neonate fuoriescono ugualmente numerose.

Le neonate non tendono ad allontanarsi in una direzione, nè ad affondarsi nella prima crepa che capiti: in alcune penetrano, ma ne escono presto; tendono spesso a valicarle » [1].

Essendomi recato ad Alice Belcolle alla fine di giugno, ho potuto facilmente controllare l'esattezza delle più importanti osservazioni del Topi.

* * *

I dati qui sopra riferiti per l'Italia settentrionale e meridionale mi hanno invogliato a fare eseguire qualche ricerca nell'Italia media. Ho perciò mandato il Neri a Fauglia. In soli due giorni (19 e 20 giugno) egli ha potuto fare le seguenti osservazioni:

Anche a Fauglia è riuscito facile di sorprendere la fuoriuscita delle neonate, sia in terreno ghiaioso, sia in terreno compatto. In quello ghiaioso, che notoriamente screpola poco, se ne trovano meno, perchè è più difficile di scorgerle. Quivi si riscontrano anche rimpiattate sotto i sassetti. Dal terreno compatto fuoriescono soltanto se è crepacciato. La fuoriuscita fu accertata dalle 7 alle 16; ma probabilmente avviene anche prima e dopo.

[1] Tramoni le ha osservate fino all'imbrunire, e le ha poi perdute di vista per mancanza di luce. Certo è che vi sono di quelle che passano la notte alla superficie, dove si trovano al mattino intorpidite.

*
* *

Per un giusto apprezzamento di questo esodo delle giovani larve, occorre conoscere se e quanto possano resistere all'aria libera. Sembrerebbe che animaletti così delicati dovessero prontamente soccombere; invece, con nostra meraviglia, li vediamo camminare parecchio tempo al sole cocente senza che, almeno in apparenza, ne soffrano. Evidentemente l'umidità che esala dal terreno riesce loro sufficiente per poter vivere. Per quanto tempo, è quasi impossibile di precisarlo perchè troppo facilmente si sottraggono alla nostra vista. Certo è che Topi in Puglia, in un sereno pomeriggio della fine di luglio (1910), le ha potute seguire per circa due ore alla superficie del terreno.

A fine di poter ulteriormente precisare questo punto, vennero fatte molte esperienze dal Tramoni a Barletta (1913-14) in vario modo, ma più specialmente, in vista della frequenza con cui gli operai depongono i loro indumenti nelle vigne, lasciando cadere le fillossere su tele o panni bianchi o neri che poi si piegavano e si tenevano in diverse condizioni di ambiente. Si è così facilmente accertato che, come era presumibile, le fillossere resistono tanto più a lungo, quanto meno elevata è la temperatura.

Nella seconda decade di settembre sopravvivevano tutta la notte, se messe nelle tele a sera; mentre si trovavano morte, o quasi tutte morte, alla mattina, se messe qualche ora prima della sera. « Bastava una mezz'ora di caldo, nella stessa epoca, perchè tutte morissero... » (Tramoni). Nell'ultima decade di settembre, essendosi l'aria rinfrescata, la resistenza delle fillossere sui panni aumentò spiccatamente; esse sopravvivevano da tre a cinque ore, secondo il più o meno caldo periodo della giornata. Dal 1° al 7 ottobre, non ostante che il caldo fosse ancora molto sensibile, la fillossera nei panni piegati resistette da 4 a 5 ore: il 15 ottobre restò viva tutto il giorno. Con l'inoltrarsi dell'autunno, la resistenza delle fillossere andò sempre più accentuandosi. Sui mucchietti fatti, come ho detto di sopra, per studiare l'influenza del vento, le fillossere sopravvivevano oltre il 10° giorno. Al far del giorno sembravano morte, ma riacquistavano la loro agilità quando il sole cominciava a riscaldarle. Nelle più calde giornate di novembre, anche su panni non piegati ed esposti al sole, le giovani fillossere vivevano da 1 a 2 ore; e su quelli piegati, da un giorno all'altro.

Le esperienze furono continuate da Tramoni anche nel corrente anno. In complesso, di primavera avanzata, specialmente se il terreno è umido, le neonate fuoriuscite resistono più di un'ora ai raggi solari, sia sui panni, sia sui cumoletti di terra. Così l'8 giugno, in seguito alla forte pioggia del 6, le neonate sui cumuletti di terra sono vissute dalle 12.30 alle 15; sui panni, dalle 13 alle 14.35; mentre nelle asciutte giornate precedenti sopravvivevano appena qualche minuto.

Anche Tramoni ha potuto seguire per molte ore le singole migratrici.

Ecco ora le osservazioni fatte sullo stesso argomento da Topi nella primavera del 1914:

« Sulla resistenza delle neonate si sono fatte le seguenti prove: insieme con terra, in pezzi di stoffa arrovesciati, imitando ciò che potrebbe avvenire nelle rovescie dei pantaloni degli operai, nelle tasche ecc., dopo circa tre ore, con terra asciutta, se ne vede ancora qualcuna viva; dalla sera alla mattina, sempre con terra asciutta, non ne abbiamo veduta più nessuna viva; se invece la terra, a cui sono mischiate, è umida, come dopo una pioggia, se ne trova ancora qualcuna viva ed agile, così nell'uno come nell'altro caso ».

***

Riassumiamo.

La fuoriuscita dal terreno, delle neonate (prime larve) prima che si fissino e comincino a nutrirsi, non solo si verifica realmente, ma è un fenomeno normale, molto più esteso di quanto hanno creduto Faucon, che lo ha scoperto, e quelli che lo hanno confermato. Ed è facilissimo, persuadersene; basta mettersi bocconi [1] *vicino a ceppi fillosserati dove il terreno è crepato, e cercare coll'aiuto di una lente o anche ad occhio nudo, se si ha buona vista. Di regola, cambiando ceppo dopo alcuni minuti, se il reperto è negativo, in meno di mezz'ora si arriva a sorprendere qualche neonata fuoruscita.* Non si comprende come Franceschini non abbia potuto rilevare un fatto tanto banale e tanto facile ad osservarsi. Il Tramoni ha trovato un modo per dimostrare molto facilmente la fuoruscita delle neonate da qualunque ceppo fillosserato; basta innaffiarlo abbondantemente: già dopo mezz'ora il terreno, ancorchè zappato di recente, presenta crepature, e compaiono le neonate, il che vuol dire che vi devono essere molte neonate a fior di terra. (Osservazioni per ora limitate a Barletta nei mesi di giugno e luglio).

La fuoriuscita delle neonate avviene più o meno abbondante in ogni epoca dell'anno, eccetto in quella dell'ibernamento e del risveglio antecedentemente alla comparsa delle prime larve dell'annata (figlie delle ibernanti). Nell'Italia meridionale il fenomeno si rallenta forse molto dalla seconda metà di luglio alla fine di agosto, in rapporto col semiestivamento della fillossera in questo tempo. Ciò spiegherebbe i risultati negativi, o scarsissimi, da noi avuti negli anni precedenti, quando ricercavamo le migranti, attenendoci alle epoche indicate dal Faucon.

Il fenomeno della fuoruscita delle neonate è in armonia, sia colle presunzioni teoriche, sia coi fatti pratici.

La presenza di occhi nelle fillossere ipogee, e in special modo il riscon-

[1] Si può far mettere bocconi un ragazzo, il quale, quando vede una fillossera vagare, la raccoglie colla zolletta di terra su cui si trova, e ce ne fa così accertare la presenza.

trarli presso a poco d'ugual grandezza nelle prime larve (neonate) e nelle madri, che di esse sono molto più grosse, facevano già supporre che le prime larve fossero chiamate a circolare all'esterno! Altrimenti, che ci starebbero a fare gli occhi?

Noi abbiamo determinato che le fillossere migranti alla superficie del suolo sono, come si è detto, allo stadio di prima larva: soltanto in casi molto eccezionali fuoriescono anche in stadii ulteriori di sviluppo; quel che sappiamo sulla vita delle fillossere dopochè si sono fissate sulle radici, ci fa credere che quest'individui fuorusciti a sviluppo avanzato, vadano dispersi.

Praticamente, tutti sanno quanto siano frequenti le scintille più o meno vicine ai focolai fillosserici. Per spiegare la presenza di queste scintille, un tempo si ricorreva alle alate. Anche il Börner recentemente ha parlato di nuove infezioni che sembrano spiegabili soltanto colle generazioni sessuate. Mentre contro questa presunzione sta il fatto che manca la necessaria comparsa delle galle, ricorrendo alla ben accertata migrazione delle neonate su larga scala, la ragione di queste inaspettate nuove infezioni diventa ovvia e patente.

Certamente, un numero infinito di migratrici si deve disperdere, altrimenti le nostre vigne sarebbero già state tutte devastate dalla fillossera; ma si può del pari ritenere certo che ne sopravviva un numero sufficiente per assicurare la graduale rovina di tutte le viti a piede europeo.

E qui ci sovveniamo del vigneto sperimentale di Zoverallo, di cui ci ha ripetutamente informato il Franceschini. Egli ha osservato una lentissima propagazione della fillossera da una vite all'altra ed ha attribuito tanta lentezza alle zappature e esplorazioni, fatte « con ogni maggiore cautela, in modo da non favorire menomamente coi lavori del terreno, trasporto di tutori, ed altrimenti, la diffusione dell'insetto ». Si potrebbe supporre che in questo caso le migrazioni non avessero avuto alcuna importanza: la supposizione sembrerebbe confortata dallo studio del quadro indicante l'anno in cui fu scoperta l'infezione nelle singole viti. Meglio riflettendo, però, si rileva che l'esperimento non è del tutto probativo, perchè l'anno in cui fu scoperta l'infezione può non essere stato quello in cui l'infezione è avvenuta; perchè, supponendosi che la fillossera si propagasse da ceppo a ceppo per via sotterranea, si saranno esplorate con maggior cura le viti contigue a quelle infette ecc. Occorrerebbe aver avuto sempre presente, durante l'esperimento, la possibilità della infezione per mezzo di migratrici, per poter oggi trarne deduzioni. L'unica che io ne traggo, è il desiderio di ripeterlo, dal nuovo punto di vista.

*
* *

Purtroppo, la terribile fuoruscita delle prime larve si è messa in chiaro molto tardi per il nostro Paese. Chi ha osservato una volta questo fenomeno, non osa più contradire quei vignaroli, i quali attribuivano alle squadre anti-

fillosseriche le infezioni riscontrate nelle loro vigne qualche anno dopo l'esplorazione. Purtroppo è lecito di dubitare che il rapido passaggio di squadre di operai attraverso vigneti per le esplorazioni all'1-2 °/₀ o dei deperimenti riesca più di danno che di utilità. « Il passaggio sopra infezioni incipienti che sfuggono all'occhio; la terra che dopo una pioggia aderisce alle calzature; il vento che può innalzare le neonate; una disattenzione per gli indumenti posati qualche istante sul terreno [1], sono tutte eventualità così frequenti ed ordinarie che debbono richiamare l'attenzione sulla convenienza di continuare con un metodo di ricerca che di fronte ad eventuali e probabili pericoli non offre che una dubbia e discutibile utilità » (Topi).

Anche le esplorazioni intensive — intendiamo riferirci a quelle superiori al 10 °/₀ — non sono scevre di pericolo. È vero che una squadra di operai che resta lungo tempo sopra una limitata superficie di terreno, non offre in realtà, per la diffusione della fillossera, maggiori occasioni — e dovrebbero certamente essere minori per le maggiori precauzioni — di quello che comporti una qualsiasi delle operazioni culturali che la vigna richiede; ma è pur vero che questi operai potranno sempre, una volta o l'altra, casualmente portare attorno fillossere, specialmente dopo piogge e nei mesi non troppo caldi.

Non v'ha dubbio che un sì potente mezzo di diffusione, come la fuoriuscita delle larve, deve rendere esitanti nell'intraprendere la lotta contro la fillossera quando si scoprono centri vecchi e soprattutto se c'è motivo di credere che ormai la disseminazione sia stata tale da essere praticamente infetto tutto il territorio.

I mezzi culturali (aratura, zappatura, ecc.), e il modo di allevamento (presenza o meno di radici superficiali, sviluppo radicale ecc.), potrebbero avere influenza sulla più o meno abbondante fuoriuscita delle neonate; ma questi ed altri punti restano allo studio.

Fissando la nostra attenzione sull'esodo delle neonate, non abbiamo trascurato altri punti di vista. Così abbiamo avuto occasione di accertare che sono pericolose le esplorazioni fatte quando l'aria è mossa; basta una brezza leggera per portar via qualche neonata che si trova sulle radici, mentre si esamina. Per evitare quest'inconveniente, l'operaio dovrebbe usare delle precauzioni; ma troppo spesso non le usa, o le usa insufficientemente.

Molta attenzione fu posta dal Tramoni anche alle zappature. Egli è venuto alla conclusione che la zappatura invernale possa, più di qualunque altra, disseminare la fillossera a piccole e a grandi distanze. « Colle zappa-

[1] Scrive Tramoni (1914): « I panni messi sul terreno per simulare la giacca dell'operaio, ritenuta causa della propagazione della fillossera si sono infettati già parecchie volte. Il 2 giugno, con una semplice tela messa sulla superficie di un centro fillosserato, si sono catturate cinque neonate; il giorno 7 due, e il giorno 10 tre.

ture estive non siamo mai riusciti ad infettare la zappa; d'inverno, invece, la cosa ci è apparsa di una facilità straordinaria. In questa stagione, quando la zappatura si fa, come si usa, un po' profonda, alle zappe restano quasi sempre attaccate piccole radici con colonie di ibernanti, che possono sopravvivere molti giorni » (Tramoni).

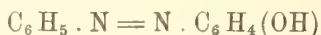
Aggiunta fatta sulle bozze.

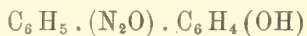
Tramoni in data 17-VII-914 mi scrive dalla Capitanata che in questi giorni di forte caldo la fuoriuscita delle neonate è quasi cessata. Dieci operai che prima trovavano complessivamente centinaja di neonate al giorno, ora stentano a metterne insieme qualcuna. Coll'anacquamento del ceppo (vedi sopra) le fillossere però vengono fuori, sebbene in minor numero di prima.

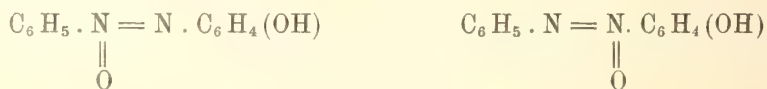
La fuoriuscita invece continua copiosa ad Alice Belcolle.

Chimica. — *Sopra gli azossifenoli* [1]. Nota II del Socio A. Angeli [2].

Nella mia precedente comunicazione sopra questo argomento [3] ho dimostrato che anche il p-ossiazobenzolo:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4(OH)$$

ed i suoi prodotti di sostituzione, in modo simile a quanto fanno i composti non ossidrilati da cui derivano, per azione dell'acqua ossigenata in soluzione acetica assumono nettamente un atomo di ossigeno per fornire i corrispondenti azossifenoli:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4(OH)$$

ai quali, per quanto ho già detto nei lavori precedenti, si devono attribuire le due formole di struttura:

$$C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{O}}{N} = N . C_6H_4(OH) \qquad\qquad C_6H_5 . N = \underset{\overset{\|}{O}}{N} . C_6H_4(OH)$$

Uno dei due isomeri fonde a 156°, ed è senza dubbio identico al composto rinvenuto da Bamberger [4] fra i prodotti di decomposizione del nitro-

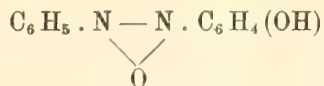
[1] Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studî superiori in Firenze.

[2] Pervenuta all'Accademia l'11 luglio 1914.

[3] Questi Rendiconti, vol. XXIII (1914), 1° sem., pag. 557.

[4] Berliner Berichte, *33* (1900), 1939.

sobenzolo ed al quale aveva assegnata la costituzione:

$$C_6H_5 . N — N . C_6H_4(OH)$$
$$\diagdown\diagup$$
$$O$$

Per quanto riguarda questa sostanza, meno solubile del suo isomero, assieme al quale si forma, essa si può agevolmente avere allo stato di purezza con tutti i caratteri che le vennero assegnati da Bamberger stesso; ma come si è sempre verificato in tutti i casi finora studiati, torna invece sommamente difficile ottenere allo stato puro l'isomero più solubile ed a più basso punto di fusione; esso si separa sempre con quantità variabili del primo, e ripetendo le cristallizzazioni frazionate non è raro il caso di pervenire nuovamente alla forma che fonde più alta, mentre l'isomero che si vuole isolare finisce per rimanere in gran parte sciolto nelle acque madri.

Per questa ragione, allo scopo di ottenere un prodotto che presentasse i maggiori caratteri di purezza (si comprende che trattandosi di isomeri, le analisi non forniscono nessun criterio), ho dovuto ricorrere ad un artifizio: vale a dire ho trasformato l'azossifenolo ancora impuro nel suo derivato benzoilico, il quale cristallizza assai bene, è molto meno solubile e perciò torna più agevole il purificarlo.

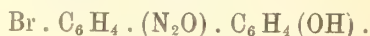
In tal modo, dopo una lunga serie di ricristallizzazioni successive sono pervenuto ad un derivato benzoilico che presentava tutti i caratteri di un individuo unico, e che per saponificazione fornisce l'isomero che fonde alcuni gradi più alto di quanto prima aveva riferito.

Fatto ciò si trattava di stabilire la struttura che spetta ai due isomeri; ma come ho già detto nella precedente Nota, anche qui mi sono imbattuto in nuove difficoltà, giacchè tutte e due le forme reagiscono prontamente tanto col bromo quanto con l'acido nitrico, in causa dell'ossidrile che è presente nella loro molecola; il metodo che mi ha permesso di fissare la costituzione dei prodotti non ossidrilati in questo caso non era quindi più applicabile, e perciò ho dovuto ricorrere ad altri criteri per giungere alla risoluzione del problema.

A tale scopo ho studiati i prodotti di bromurazione successiva che fornisce l'isomero che fonde a 156°; non ho estesa tale ricerca all'altra forma, perchè è molto più difficile averla allo stato di purezza e d'altra parte una volta fissata la costituzione di uno degli isomeri ne seguiva necessariamente anche quella dell'altro.

Il p-azossifenolo che fonde a 156° per azione della quantità calcolata di bromo in soluzione cloroformica fornisce subito un monobromoderivato, il quale a sua volta per ulteriore azione del bromo si trasforma in un bibromoderivato. Non fu possibile ottenere per tale via un composto che contenga un maggior numero di atomi di alogeno; ad un tribromoderivato si perviene

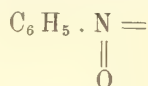
solamente facendo reagire un eccesso di bromo sopra il p-bromo-p-ossiazossibenzolo descritto nella Nota precedente:

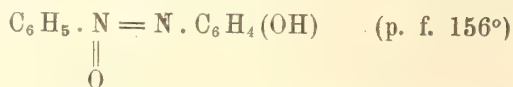
$$Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4(OH) .$$

Il bibromocomposto, ridotto con zinco in soluzione acetica, viene scisso immediatamente in anilina e nel bibromoparamminofenolo di Lellmann e Grothmann [1], e fonde a 192° come hanno trovato in seguito Möhlau e Uhlmann [2].

Ciò dimostra quindi che il residuo aromatico primitivo:

$$C_6H_5 —$$

è rimasto inalterato, e da ciò ne segue anche con tutta probabilità che nell'isomero che fonde a 156° deve essere contenuto l'aggruppamento:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N = \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\;\; O \end{array}$$

e che perciò gli deve spettare la struttura:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N = N . C_6H_4(OH) \qquad (p. f. 156°) \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\;\; O \end{array}$$

I passaggi descritti si potranno perciò rappresentare per mezzo degli schemi:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N \cdot C_6H_4 (OH)$$

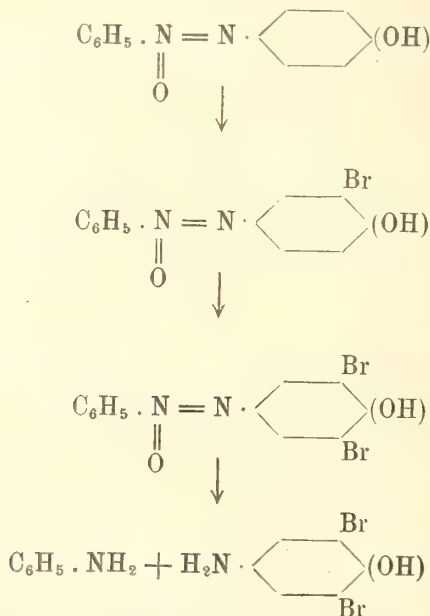
$$\downarrow$$

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N \cdot C_6H_3(Br) (OH)$$

$$\downarrow$$

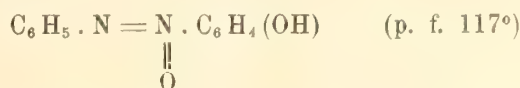
$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N \cdot C_6H_2(Br)_2 (OH)$$

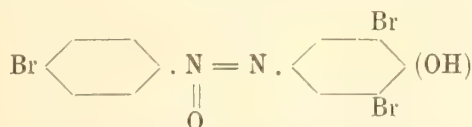
$$\downarrow$$

$$C_6H_5 . NH_2 + H_2N \cdot C_6H_2(Br)_2 (OH)$$

[1] Berliner Berichte, *17* (1884). 2731.

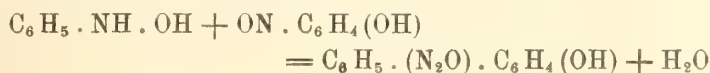
[2] Annalen, *289*, 85.

Fissata in tal modo la costituzione del prodotto che fonde a 156°, ne segue l'altra per il suo isomero:

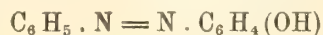
$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . C_6H_4(OH) \qquad \text{(p. f. 117°)}$$

Anche il tribromoazossifenolo per riduzione fornisce lo stesso bibromoparamminofenolo, e perciò la sua struttura più probabile è la seguente:

$$Br\langle\quad\rangle . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . \langle\overset{Br}{\underset{Br}{\quad}}\rangle(OH)$$

Aggiungerò ancora che non è improbabile che, ancora a suo tempo, Bamberger stesso abbia ottenute tutte e due le forme dei p-azossifenoli, nell'azione del p-nitrosofenolo sopra la fenilidrossilammina, sebbene egli si sia limitato a descrivere una soltanto. In tal modo infatti egli ha ottenuto un miscuglio cristallino che riuscì a dividere in cinque porzioni ([1]): la prima frazione fonde a 154-156° ed è costituita principalmente dall'isomero da lui studiato; la frazione quinta fonde invece a 105-116°, numeri, come si vede, che si accordano abbastanza bene con l'isomero da me scoperto che fonde a 117°. Le tre frazioni intermedie sono senza dubbio costituite da miscugli delle due forme. Ne segue quindi che la reazione fra p-nitrosofenolo e fenilidrossilammina procede assai meno chiara di quanto a tutta prima si poteva ammettere; ciò è provato anche dagli scarsi rendimenti che si ottengono e dalla grande quantità di prodotti secondarî che si formano.

Non è improbabile che la formazione dell'ossiazossifenolo, invece di venire rappresentata dall'eguaglianza:

$$C_6H_5 . NH . OH + ON . C_6H_4(OH) \\ = C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4(OH) + H_2O$$

come suppone Bamberger, sia invece da intendersi in tutt'altra maniera. Forse anche più in una prima fase si forma una certa quantità di p-ossiazobenzolo, il quale dal nitrosobenzolo presente viene precessivamente ossidato nei due corrispondenti azossicomposti.

Ed un indizio si trova nel fatto che fra i prodotti di decomposizione del nitrosobenzolo, assieme all'azossifenolo, Bamberger ha rinvenuto anche il corrispondente azocomposto, l'o-ossiazobenzolo:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4(OH)$$

dal quale senza dubbio gli azossifenoli derivano ([2]).

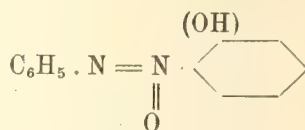
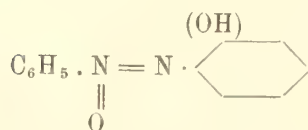
([1]) Berliner Berichte, *35* (1902), 1625.

([2]) Lo studio dell'azione degli alcali sul nitrosobenzolo è stato iniziato da Bamberger nel 1900 (B. Berichte, *33*, pag. 1939), il quale trovò che i prodotti principali della rea-

Ho già iniziate alcune esperienze dirette a portare una conferma a questa supposizione, e fin d'ora farò notare che nello stesso modo è senza dubbio da intendersi anche la formazione e la struttura dei due o-azossifenoli isomeri ottenuti pure da Bamberger nella stessa reazione [1]. Questo chimico inclina a considerare tali composti come stereoisomeri (*cis* e *trans*) [2] nei quali figura sempre l'anello:

$$\begin{matrix} —N—N— \\ \diagdown\diagup \\ O \end{matrix}$$

ma in seguito a quanto io ho trovato più tardi non vi ha dubbio che essi pure sieno da rappresentarsi per mezzo delle formole:

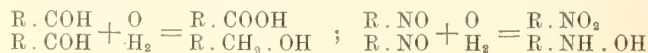
$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N \cdot C_6H_4(OH) \qquad C_6H_5 . N = \underset{\underset{O}{\|}}{N} \cdot C_6H_4(OH)$$

perfettamente analoghe a quelle stabilite per i due isomeri paraderivati.

Parte sperimentale.

Purificazione dei due azossifenoli (p-ossiazossibenzoli). — Come ho già accennato, l'isomero che fonde a 156° e meno solubile si purifica in modo relativamente facile per mezzo di successive cristallizzazioni dal benzolo; ma per isolare allo stato di purezza l'isomero più solubile ho dovuto trasformarlo dapprima nel derivato benzoilico; ma si comprende che nello stesso tempo ho dovuto preparare anche il derivato benzoilico del primo, allo scopo di esaminare in modo comparativo i loro caratteri e soprattutto la

---

zione sono nitrobenzolo ed azossibenzolo, senza cercare però di spiegare l'andamento di questa trasformazione. Nello stesso anno (questi Rendiconti, 1900, 2° sem., pag. 181), e precisamente appena letto il lavoro del Bamberger, io ho fatto vedere che la reazione fra nitrosobenzolo ed alcali procede in gran parte in modo analogo a quella che avviene fra aldeidi ed alcali, vale a dire che in entrambi i casi si tratta di processi correlativi di ossidazione e riduzione che si possono anche esprimere nel seguente modo:

$$\begin{matrix} R.COH \\ R.COH \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ H_2 \end{matrix} = \begin{matrix} R.COOH \\ R.CH_2.OH \end{matrix} \quad ; \quad \begin{matrix} R.NO \\ R.NO \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ H_2 \end{matrix} = \begin{matrix} R.NO_2 \\ R.NH.OH \end{matrix}$$

In quest'ultimo caso la fenilidrossilammina che si forma, reagisce col nitrosobenzolo ancora presente per dare azossibenzolo. Due anni più tardi Bamberger (B. Berichte, *35*, 1608) ripete queste stesse considerazioni, senza però citare il mio nome.

[1] Berliner Berichte, *33* (1900), 1953.

[2] Berliner Berichte, *35* (1902), 1617.

loro solubilità. Entrambi questi derivati si ottengono facilmente per azione del cloruro di benzoile sopra la soluzione alcalina degli azossifenoli.

Il benzoilderivato dell'isomero che fonde a 156°, ricristallizzato da benzolo bollente si presenta in prismi gialli, splendenti, che fondono nettamente a 168°.

gr. 0.1899 di sostanza diedero cc. 14.8 di azoto a 22°.1 e 751.

	Trovato	Calcolato per $C_{19}H_{14}N_2O_3$
N	8.90	8.80

Saponificato con potassa alcoolica rigenera facilmente il prodotto di partenza.

Per preparare il benzoilderivato dell'isomero si tratta nello stesso modo con cloruro di benzoile la soluzione alcalina del prodotto ancora greggio, e che rappresenta la porzione più solubile in benzolo. Si ottiene così una sostanza che ricristallizzata un paio di volte da ligroina (90-100°) fonde non nettamente verso 115°. Allora la sostanza viene ricristallizzata molte volte dal benzolo, in cui a freddo non è molto solubile; il punto di fusione va man mano facendosi più elevato fino a raggiungere 128°, che in seguito non muta per ulteriori purificazioni. È costituito da sottili aghi giallognoli, raggruppati a ciuffi.

gr. 0.1979 di sostanza diedero cc. 15.5 di azoto a 21°.5 e 750.

	Trovato	Calcolato per $C_{19}H_{14}N_2O_3$
N	8.96	8.80

Allo scopo di porre in libertà l'azossifenolo di partenza, questo derivato benzoilico venne bagnato con poco alcool e poi trattato con potassa alcoolica, riscaldando lievemente; il prodotto passa tosto in soluzione per dare un liquido fortemente colorato in giallo bruno; si diluisce allora con molta acqua e nella soluzione limpida si fa passare una corrente di anidride carbonica, la quale determina la separazione dell'azossifenolo. Esso viene raccolto su filtro alla pompa, lavato prima con acqua, poi con acqua acidulata con acido solforico e finalmente di nuovo con acqua pura. Il prodotto si asciuga nel vuoto e poi, ricristallizzato, da poco benzolo bollente.

Si ottengono così prismi splendenti, colorati in giallo che fondono nettamente a 117°. Con ioduro di etile ed etilato sodico in soluzione alcoolica fornisce l'etere già descritto nella Nota precedente e che fonde a 75°.

Accennai ancora che tanto l'azossifenolo p. f. 156°, quanto il suo isomero p. f. 117°, vengono facilmente alterati per azione della luce. Esponendo al sole due striscie di carta da filtro bagnate con le rispettive soluzioni benzoliche dei due prodotti, esse si colorano entrambe in rosso aranciato; ma la colorazione del primo si compie in modo assai più rapido dell'altro.

Bromoderivati. — Come ho già detto prima, entrambi gli azossifenoli reagiscono facilmente col bromo; per ora mi sono limitato a studiare i prodotti che si ottengono dall'isomero p. f. 156°, che è quello che si può avere più agevolmente allo stato di purezza.

Facendo agire a temperatura ordinaria bromo in eccesso, si perviene di solito ad un miscuglio di mono e bibromoderivato, che non torna agevole il separarli. Per tale ragione, volendo avere il primo solamente, è necessario sciogliere in cloroformio una molecola dell'isomero p. f. 156° e poi aggiungere, agitando continuamente, due atomi di bromo pure sciolti in cloroformio. Il liquido perde rapidamente il colore rosso e, dopo alcune ore, si distilla il cloroformio, previa aggiunta di poca acqua per trattenere la maggior parte dell'acido bromidrico che si è formato.

Rimane indietro una massa cristallina che si lava con acqua e, dopo di averla seccata a b. m., si ricristallizza da benzolo bollente. Si ottengono così prismi d'un grigio giallognolo che fondono nettamente a 180°.

È un *monobromoderivato*.

gr. 0.1694 di sostanza diedero cc. 14 di azoto a 19° e 750.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_2O_2Br$
N	9.53	9.56

La sostanza si scioglie negli alcali con colorazione gialla e da tale soluzione viene riprecipitata dall'anidride carbonica.

Se sopra questo monobromoderivato, finamente polverizzato, si versa del bromo in eccesso e si lascia per qualche tempo in bevutina coperta con un vetro di orologio, allora si perviene ad un bibromocomposto, che però conviene meglio preparare partendo direttamente dall'azossicomposto primitivo, giacchè in tal modo si evita la purificazione del derivato monobromurato. A tale scopo si scioglie l'azossifenolo p. f. 156° in cloroformio, ed al liquido si aggiunge un eccesso di bromo: per ogni grammo di sostanza si prende 1 cc. di bromo.

Dopo 12 ore si versa in capsula e si lascia evaporare all'aria il cloroformio ed il bromo in eccesso. Si ottiene così una massa giallognola che si lava prima con bisolfito e con acqua, e poi si purifica da benzolo, nel quale solvente a caldo è molto solubile.

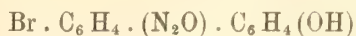
Si ottengono così aghettini gialli, setacei, che fondono a 174°, costituiti dal *bibromoderivato*.

gr. 0.1769 di sostanza diedero cc. 11.6 di azoto a 19° e 752.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_2Br_2$
N	7.58	7.53

Esso pure è solubile negli alcali e l'anidride carbonica lo riprecipita.

Anche operando a caldo non si riesce ad ottenere un derivato che nella sua molecola contenga un maggior numero di atomi di alogeno. Ad un tribromocomposto invece si perviene facilmente bromurando il p-bromo-p-ossiazossifenolo:

$$Br . C_6 H_4 . (N_2O) . C_6 H_4 (OH)$$

descritto nella Nota precedente.

A tale scopo si versa sopra il prodotto, ridotto in polvere sottile, del bromo in eccesso; si sviluppa tosto una forte quantità di acido bromidrico e, dopo un quarto d'ora circa, si lascia evaporare l'eccesso di alogeno. La massa rosso-bruna che rimane si tritura con soluzione di bisolfito e finalmente si lava con molta acqua.

Il prodotto così ottenuto si ricristallizza un paio di volte da benzolo e così si ottiene sotto forma di aghetti gialli che fondono a 197°.

È un *tribromoderivato*.

gr. 0.1564 di sostanza diedero cc. 8.5 di azoto a 19°.4 e 754.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_7N_2O_2Br_3$
N	6.29	6.21

Anche questo bromocomposto è solubile negli alcali e dalle soluzioni viene riprecipitato con anidride carbonica.

Scissione dei bromoderivati. — Allo scopo di fissare con sicurezza la struttura di questi bromoderivati, ho giudicato opportuno di sottoporli alla azione dei riducenti in modo da scindere ciascuno di essi in due amminocomposti, la costituzione dei quali mi ha permesso di fissare la posizione degli atomi di alogeno.

Come riducente ho impiegato la polvere di zinco, che ho fatta reagire sopra la soluzione acetica, ovvero alcalina della sostanza.

Naturalmente era inutile prendere in esame il monobromoderivato; come ho detto prima infatti, esso per ulteriore azione dell'alogeno fornisce il bibromocomposto e perciò una volta stabilita la costituzione di questo rimaneva necessariamente fissata anche la struttura del primo.

Il bibromocomposto si scioglie in acido acetico piuttosto concentrato e caldo, e poi la soluzione viene raffreddata; in tal modo una parte del prodotto si separa allo stato di grande suddivisione. Si versa allora nel liquido della polvere di zinco ed a piccole frazioni per volta, agitando continuamente e raffreddando con acqua se il riscaldamento diviene troppo forte. La riduzione in tal modo procede rapidissima, tanto che in un paio di minuti è completa.

Si decanta allora il liquido limpido dallo zinco in eccesso e si aggiunge poca acqua e poi carbonato sodico, in modo però che il liquido rimanga sempre fortemente acido, per non precipitare sali di zinco. Si separa in tal modo

una massa costituita da laminette grigie, splendenti. Ricristallizzata una volta dal benzolo, si separa sotto forma di laghettini giallognoli che fondono a 192° e sono costituiti da *2-6-di bromo-4-amminofenolo*.

gr. 0.2921 di sostanza diedero cc. 13.4 di azoto a 19°.3 e 747.

	Trovato	Calcolato per $C_6H_5NOBr_2$
N	5.26	5.24

Il liquido da cui venne separata la precedente sostanza si sovrasatura con soda, e poi si sottopone a distillazione in corrente di vapore.

Passano così goccioline oleose che presentano le reazioni dell'*anilina*, ed allo scopo di meglio identificarla, il liquido reso alcalino con soda, venne trattato con cloruro di benzoile. Si ebbe così una massa cristallina che purificata dall'alcool fonde nettamente a 163° ed è costituita da *benzanilide*.

gr. 0.2179 di sostanza diedero cc. 13.7 di azoto a 23°.3 e 749.

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{11}NO$
N	7.14	7.10

Come ho già detto, la riduzione si può effettuare anche in mezzo alcalino, ma in tal caso il risultato è un po' diverso perchè contemporaneamente avviene anche l'eliminazione del bromo.

A tale scope si scioglie il bibromocomposto in acqua alcalinizzata con soda e nel liquido fortemente colorato in giallo si aggiunge poco per volta polvere di zinco. Dopo qualche minuto il colore è scomparso, segno che la reazione è finita ed allora si fa passare nel liquido una corrente di vapore: passa l'anilina che viene riconosciuta per mezzo delle solite reazioni colorate e trasformandola in benzanilide. Il liquido che rimane indietro nel pallone, cessato il passaggio del vapore, all'aria si colora rapidamente in bruno; una piccola porzione acidificata con acido nitrico si tratta con nitrato d'argento, fornisce un notevole precipitato di bromuro d'argento: segno che il bromo è stato, almeno in parte, eliminato. Per rintracciare il composto formatosi, al liquido che riesce fortemente diluito, separato dalla polvere di zinco, venne aggiunta altra soda e poi agitato con cloruro di benzoile. Si separa così un prodotto che ricristallizzato da molto alcool in cui è poco solubile, si presenta in cristallini incolori che fondono a 232°; esso è perfettamente identico al derivato dibenzoilico del *para-amminofenolo* che venne preparato per il confronto [1].

gr. 0.1928 di sostanza diedero cc. 7.7 di azoto a 23°.7 e 757.

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{15}NO_3$
N	4.57	4.41

[1] Hinsberg, Annalen, *254*, 256; Börnstein, Berliner Berichte, *29* (1895), 1484.

È rimarchevole la facilità con cui il bibromoderivato che dapprima si forma, perde poi l'alogeno per azione dei riducenti in mezzo alcalino, per fornire il p-amminofenolo.

Anche il tribromoossiazossibenzolo ridotto un zinco in soluzione acetica nel modo precedentemente descritto, fornisce nettamente p-bromoanilina ed il medesimo bibroparamminofenolo. Questo fatto determina in modo non dubbio la struttura del prodotto di partenza.

Accennerò infine che anche il p-ossiazossibenzolo p. f. 117°, come ho detto fin da principio, reagisce con tutta facilità col bromo in soluzione cloroformica. Si perviene ad un miscuglio, almeno impiegando un eccesso di alogeno. Uno dei prodotti, purificati da benzolo, fonde non nettamente verso 141°; è solubile negli alcali ed è pure un *bibromoderivato*, diverso però da quello prima descritto.

gr. 0.1732 di sostanza diedero cc. 11.1 di azoto a 19°.5 e 754.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_2Br_2$
N	7.42	7.53

Si forma inoltre un'altra sostanza bromurata, che fonde a 173° e che ancora non ho studiata; è però diversa dal bibromoderivato che fonde a 174° che si ottiene dall'isomero p. f. 156°; l'aspetto è differente, la loro miscela rammollisce a 145° e verso 155° è già fusa.

Continuerò lo studio degli azossifenoli.

Ringrazio il dott. Bruno Valori che mi ha coadiuvato anche nell'esecuzione di una parte delle presenti ricerche.

Cristallografia. — *Contributo allo studio cristallografico dei minerali del Lazio. Sanidino dei monti Albani* [1]. Nota di Aristide Rosati, presentata dal Socio G. Struever [2].

Fu recentemente trovato al Parco Chigi di Ariccia (presso Albano), dal noto raccoglitore di minerali del Lazio G. Calderoni, un blocco di sanidinite, che fece poi parte della collezione locale del Museo di mineralogia dell'Università di Roma. Essendovi nelle geodi dell'incluso cristalli di sanidino, ben formati e limpidissimi, il prof. Strüver, che qui pubblicamente ringrazio, me ne affidò lo studio cristallografico, nella speranza che, data la copia del materiale, qualche cosa di nuovo e di comunque interessante potesse trovarsi. La ricerca, per le molte e buone misure eseguite e per le forme nuove rinvenute, ha dato infatti risultati soddisfacenti, tanto che io reputo utile di riassumerli nella presente Nota.

L'incluso, che nella maggior parte è costituito da cristalli incolori, trasparenti, di sanidino, racchiude anche cristalli neri fibrosi di amfibolo,

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma.

[2] Pervenuta all'Accademia il 15 luglio 1915.

laminette di biotite e haüyna nella comune forma del rombododecaedro. Una sezione sottile osservata al microscopio, fa riconoscere distintamente i caratteri essenziali dei minerali in discorso. Il sanidino forma per lo più larghe sezioni rettangolari incolore; l'amfibolo è in cristalli aciculari o a bastoncello, talora molto allungati, pleocroici, dal giallo verdastro al verde scuro, e appare anche geminato secondo (100); la biotite costituisce le comuni lamine fortemente pleocroiche dal giallo bruno al nero, e l'haüyna si presenta in sezioni allungate a contorno irregolare, torbide, isotrope e di colore leggermente violaceo. Prevale, s'intende, il sanidino; e degli altri minerali è più comune l'amfibolo.

Le misure furono estese a 25 cristalli di sanidino. Essi hanno la comune forma depressa secondo (010) — sono perfettamente incolori e trasparenti, e misurano in media 2 o 3 mm. di lunghezza, e circa un millimetro di spessore — presentano faccettine brillanti e generalmente esenti da striature, cavità od altre imperfezioni che alterano le misure. Si prestano quindi molto bene alle osservazioni goniometriche; si può anzi dire che sono un ottimo materiale per simili studî, sicchè bene attendibili riescono i risultati ottenuti, quali si riferiscono nella seguente tabella.

$$\beta = 64^\circ\, 1'\, 30''$$
$$a : b : c = 0{,}65577 : 1 : 0{,}55267.$$

Spigoli misurati	Angoli osservati			Angoli calcolati
	N.	Limiti	Medie	
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	5	61° 0′ 0″ - 61° 3′ 0″	61° 2′ 24″	*
$c : m = (001) : (110)$	5	67 49 - 67 52	67 50	*
$c : x = (001) : (\bar{1}01)$	4	50 11 - 50 15	50 13	*
$b : m = (010) : (110)$	5	59 16 - 59 35	59 25	59° 28′ 48″
$b : L = (010) : (120)$	2	40 20 - 40 24	40 22	40 18
$b : z = (010) : (130)$	12	29 19 - 29 32	29 25	29 29
$m : L = (110) : (120)$	2	19 2 - 19 5	19 3 30	19 10 48
$L : z = (120) : (130)$	2	10 52 - 11 5	10 58 30	10 49
$x : y = (\bar{1}01) : (\bar{2}01)$	2	29 55 - 30 1	29 58	29 59 5
$b : o = (010) : (11\bar{1})$	2	63 4 - 63 11	63 7 30	63 15 20
$x : o = (10\bar{1}) : (11\bar{1})$	1	—	26 51	26 44 41
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	2	53 22 - 53 35	53 28 30	53 29 20
$c : z = (001) : (130)$	4	77 28 - 77 33	77 31	77 33 10
$z : b_y = (130) : (392)$	2	19 2 - 19 8	19 5	19 11 40
$c : a_x = (001) : (331)$	2	52 - 52 10	52 5	52 13
$c : o = (00\bar{1}) : (11\bar{1})$	1	—	55 6	55 9
$m : y = (110) : (20\bar{1})$	3	45 36 - 45 38	45 37	45 39 30
$z : y = (130) : (20\bar{1})$	2	66 21 - 66 31	66 26	66 27 50
$o : y = (11\bar{1}) : (20\bar{1})$	3	39 18 - 39 27	39 21	39 19 50

Furono osservate le seguenti forme:

a }100{★ , b }010{ , c }001{ , x }$\bar{1}$01{ , y }$\bar{2}$01{ , m }110{ ,
L }120{★ , z }130{ , o }$\bar{1}$11{ , a_x }331{ , b_y }392{★ ;

in tutto, 11 forme, e cioè: 5 pinacoidi, 3 prismi verticali e 3 emipiramidi.

Di esse, le emipiramidi a_x }331{ e b_y }392{, di cui la }331{ giace nella zona [110:001], la }392{ nella zona [130:001], sono nuove per il sanidino; il pinacoide }100{ e il prisma verticale }120{ son nuovi per la località. Tali facce si presentano sempre in forma di sottili strisciolìne, e limitatamente a due cristalli soltanto; dànno però un riflesso sufficiente alla loro sicura determinazione, talchè, come vedesi nel quadro, poca è la differenza tra i valori osservati e quelli calcolati.

Rispetto alla frequenza delle forme, possono considerarsi quasi costanti i pinacoidi }001{ e }010{, e i prismi }110{ , }130{, frequentissime le forme }$\bar{2}$01{ , }$\bar{1}$01{ , }$\bar{1}$11{; rare le }120{ , }100{ , }392{ , }331{ trovate nella presente ricerca.

Quanto allo sviluppo delle facce, sono prevalenti quelle delle forme }001{ , }010{ , }$\bar{2}$01{, e talora }$\bar{1}$01{; subordinate tutte le altre.

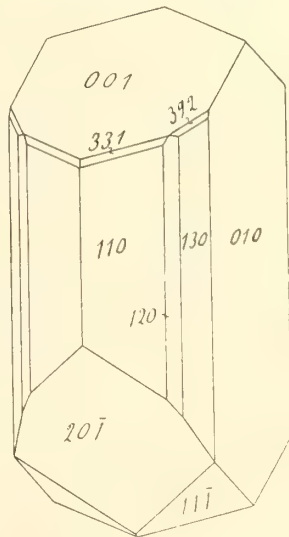
Furono notate le sei combinazioni seguenti:

I	}001{	}010{	}110{	}130{	}$\bar{2}$01{ ,				
II	}001{	}010{	}110{	}130{	}100{ ,				
III	}001{	}010{	}110{	}130{	}$\bar{2}$01{	}$\bar{1}$11{ ,			
IV	}001{	}010{	}110{	}130{	}$\bar{2}$01{	}$\bar{1}$01{ ,			
V	}001{	}010{	}110{	}130{	}$\bar{2}$01{	}$\bar{1}$01{	}$\bar{1}$11{ ,		
VI	}001{	}010{	}110{	}130{	}120{	}$\bar{2}$01{	}$\bar{1}$11{	}332{	}392{ .

Sono comuni i primi quattro tipi di combinazione; raro è il quinto; rarissimo il sesto.

Fu anche notato un geminato secondo la legge di Karlsbad.

Il disegno, che qui unisco per rappresentare le nuove forme, riproduce una combinazione del sesto tipo.

Studî notevoli sul sanidino dei monti Albani furono fatti dallo Strüver [1] nel 1876, che fece conoscere per la prima volta il minerale, riportando misure ed osservazioni accuratissime su tre cristalli della collezione Spada; e dallo Zambonini [2] nel 1901, che accrebbe di nuove determinazioni le conoscenze già note.

[1] G. Strüver, *Studî sui minerali del Lazio*, R. Accad. dei Lincei, Roma, 1877.

[2] F. Zambonini, *Mineralogische Mittheilungen*, Groth's Zeitschr. f. Kr. und Min., XXXIV Band, S. 250.

Lo Strüver calcola le seguenti costanti:

$$\beta = 63^\circ\ 57',$$
$$a:b:c = 0\ 6562:1:0{,}5522\ .$$

Egli osserva le forme:

$\{010\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{130\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{4}03\}$, $\{\bar{2}01\}$. $\{\bar{1}11\}$

riunite in tre combinazioni:

I	$\{010\}$ $\{001\}$ $\{110\}$ $\{130\}$ $\{\bar{1}11\}$ $\{\bar{2}01\}$,
II	$\{010\}$ $\{001\}$ $\{110\}$ $\{130\}$ $\{\bar{2}01\}$ $\{\bar{1}11\}$ $\{\bar{1}01\}$.
III	$\{010\}$ $\{001\}$ $\{110\}$ $\{130\}$ $\{\bar{1}01\}$ $\{\bar{4}03\}$ $\{\bar{2}01\}$ $\{\bar{1}11\}$.

Zambonini dà le costanti:

$$\beta = 63^\circ\ 54'\ 5''$$
$$a:b:c = 0{,}656801:1:0{,}552392:$$

alle forme trovate dallo Strüver aggiunge le nuove emipiramidi $\{\bar{2}65\}$, $\{\bar{1}\,.\,12\,.\,2\}$, e riconosce un geminato secondo la legge di Karlsbad, e le combinazioni:

I	$\{010\}$ $\{001\}$ $\{110\}$ $\{\bar{2}01\}$.
II	$\{010\}$ $\{001\}$ $\{110\}$ $\{130\}$ $\{\bar{2}01\}$,
III	$\{010\}$ $\{001\}$ $\{110\}$ $\{130\}$ $\{\bar{2}01\}$ $\{\bar{1}11\}$,
IV	$\{010\}$ $\{001\}$ $\{110\}$ $\{130\}$ $\bar{2}01\}$ $\{\bar{1}01\}$ $\{\bar{1}11\}$,
V	$\{010\}$ $\{001\}$ $\{110\}$ $\{130\}$ $\{\bar{2}01\}$ $\{\bar{4}03\}$ $\{\bar{1}01\}$ $\{\bar{1}11\}$.

Studiando comparativamente le osservazioni dei varî autori per le misure goniometriche si ha il seguente prospetto:

Spigoli misurati	Angoli osservati		
	Surüver	Zambonini	Rosati
(001) : (010)		89° 59′ 54″	
(001) : (110)		67 43 37	67° 50′ 0″
(001) : (1$\bar{1}$0)		67 43 48	
(001) : ($\bar{1}\bar{1}$0)	112° 17′ 40″		
(001) : (130)		77 29 42	77 31
(001) : (1$\bar{3}$0)		77 30 52	
(001) : ($\bar{1}$01)	50 5 33		50 13
(001) : ($\bar{2}$01)	80 30 17	80 19 7	
(001) : ($\bar{4}$03)	63 19 23	63 18 11	
(001) : ($\bar{1}$11)	54 58 28	55 6 59	55 6
(001) : ($\bar{2}$65)		38 2	
(001) : ($\bar{1}$.12.2)		74 55	
(001) : (331)			52 5
(010) : (110)	59 26 57	59 27 49	59 25
(010) : (120)			40 22
(010) : (130)	29 23 55	29 25 46	29 25
(010) : ($\bar{2}$01)		90 0 10	
(010) : ($\bar{1}$11)	63 13 36	63 12 37	63 7 30
(010) : ($\bar{2}$65)		56 34	
(010) : ($\bar{1}$.12.2)		16 49	
(110) : (1$\bar{1}$0)	61 0 54	61 1 15	61 2 24
(110) : (120)			19 3 30
(110) : (130)	30 0 30	30 0 34	
(1$\bar{1}$0) : (1$\bar{3}$0)		30 0 24	
($\bar{1}\bar{1}$0) : ($\bar{1}$01)	69 26 17		
($\bar{1}\bar{1}$0) : ($\bar{4}$03)	58 23 55	58 28 42	
($\bar{1}\bar{1}$0) : ($\bar{2}$01)	45 39 37	45 39 27	45 37
($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$11)	57 2 38	57 2 49	
(110) : ($\bar{2}$65)		68 45 30	
(110) : ($\bar{1}$.12.2)		60 40	
(120) : (130)			10 58 30
(130) : (1$\bar{3}$0)		58 54 36	
($\bar{1}\bar{3}$0) : ($\bar{1}$01)	78 32 53		
(130) : (20$\bar{1}$)			66 26
(130) : ($\bar{1}$11)		77 42 0	
($\bar{1}$30) : ($\bar{1}$11)	55 4 35	55 3 56	
(130) : ($\bar{2}$65)		52 12 30	
(130) : (392)			19 5
($\bar{1}$01) : ($\bar{2}$01)			29 58
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$11)	26 44 49		26 51
(20$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$)			39 21
($\bar{2}$01) : ($\bar{4}$03)	17 3 40	17 1 20	
($\bar{4}$03) : ($\bar{1}$11)	29 25 52		
($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	53 18 8	53 27 2	53 28 30
($\bar{2}$65) : ($\bar{1}$.12.2)		40	

Per le costanti si ha:

	β	$a:b:c$
Strüver	63° 57′ 0″	0,6562 : 1 : 0,5522
Zambonini . . .	63 54 5	0,656801 : 1 : 0,552392
Rosati	64 1 30	0,65577 : 1 : 0,55267

Concludendo e riassumendo tutte le osservazioni fatte dai diversi autori sul sanidino dei monti Albani, risulta che in esso furono sinora trovate 14 forme, e cioè:

6 pinacoidi: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{2}01\}$, $\{\bar{4}03\}$,
3 prismi verticali: $\{110\}$, $\{120\}$, $\{130\}$,
5 emipiramidi: $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{2}65\}$, $\{\bar{1}.12.2\}$, $\{331\}$, $\{392\}$

riunite nelle combinazioni seguenti:

I	$\{001\}$ $\{010\}$ $\{110\}$ $\{\bar{2}01\}$,
II	$\{001\}$ $\{010\}$ $\{110\}$ $\{130\}$ $\{100\}$,
III	$\{001\}$ $\{010\}$ $\{110\}$ $\{130\}$ $\{\bar{2}01\}$.
IV	$\{001\}$ $\{010\}$ $\{110\}$ $\{130\}$ $\{\bar{2}01\}$ $\{\bar{1}11\}$.
V	$\{001\}$ $\{010\}$ $\{110\}$ $\{130\}$ $\{\bar{1}01\}$ $\{\bar{2}01\}$,
VI	$\{001\}$ $\{010\}$ $\{110\}$ $\{130\}$ $\{\bar{1}01\}$ $\{\bar{2}01\}$ $\{\bar{1}11\}$,
VII	$\{001\}$ $\{010\}$ $\{110\}$ $\{130\}$ $\{\bar{1}01\}$ $\{\bar{2}01\}$ $\{\bar{4}01\}$ $\{\bar{1}11\}$,
VIII	$\{001\}$ $\{010\}$ $\{110\}$ $\{130\}$ $\{120\}$ $\{\bar{2}01\}$ $\{331\}$ $\{392\}$.

Di geminati furono trovati solo quelli secondo la legge di Karlsbad.

Dai quadri comparativi surriferiti risulta una certa differenza, per quanto lieve, tra le misure angolari, e le costanti da me riportate, e quelle dei precedenti osservatori; ma è da notare che, trattandosi d'inclusi, essi possono avere provenienza diversa, e che il sanidino, oltre il composto essenziale $K\,Al\,Si_3\,O_8$, contiene quantità variabili del corrispondente sale sodico $Na\,Al\,Si_3\,O_8$, che influiscono sulle relazioni angolari della forma. Le costanti da me dedotte, differiscono anche da quelle generali per il sanidino, proposte dallo Zambonini ([1]) e che sono

$$a:b:c = 0{,}6550:1:0{,}5527 \qquad \beta = 63°\,55'\,30''.$$

Sono invece molto vicine a quelle calcolate dallo Strüver sulle misure di vom Rath per il sanidino del Vesuvio, e cioè:

$$a:b:c = 0{,}6538:1:0{,}5526 \qquad \beta = 64°\,7'\,5''.$$

Sarebbero ora da istituire confronti tra il sanidino dei monti Albani, e quello di altre località; ma tali importanti studî comparativi sono stati già largamente fatti dallo Strüver e dallo Zambonini, nelle Memorie sopra citate, alle quali senz'altro rimando il lettore.

([1]) F. Zambonini, *Mineralogia vesuviana,* pag. 99, Napoli, 1910.

Biologia. — *Sulla presenza e sull'evoluzione di cellule a nucleo doppio nella spermatogenesi di Paludina vivipara* [1]. Nota del dott. CESARE ARTOM, presentata dal Socio B. GRASSI [2].

Come è noto, nella spermatogenesi di parecchie specie di molluschi prosobranchi, le cellule sessuali maschili evolvono in due modi; e cioè in un modo tipico e in un modo atipico.

L'evoluzione tipica conduce alla formazione di spermatozoi perfettamente normali, l'evoluzione atipica conduce invece alla formazione di spermatozoi del tutto aberranti. Gli spermî normali contengono la metà del numero normale di cromosomi; e cioè la quantità regolare di cromatina. Per questo essi vengono detti spermî eupireni, in contrapposizione agli altri spermî aberranti detti oligopireni, perchè nella loro evoluzione, quasi tutta la massa cromatica, si discioglie nel citoplasma, per cui risultano spermî del tutto diversi da quelli normali, ed essenzialmente caratterizzati per essere quasi completamente privi di cromatina.

Il decorrere di queste due sorta di spermatogenesi così divergenti tra loro è stato seguito in parecchie specie di varî generi di molluschi prosobranchi (*Paludina, Murex, Conus, Vermetus*) [3].

Le differenze che si osservano tra le specie dei varî generi consistono specialmente nel fatto che, per esempio, in *Paludina* la spermatogenesi oligopirenica è ancora caratterizzata da due divisioni di maturazione; mentre invece in altri generi (*Conus*) una sola è la divisione di maturazione. Ed in altri casi infine (*Vermetus*), non si osserva più alcuna traccia di divisione maturativa, trasformandosi direttamente gli spermatociti di 1° ordine in spermatozoi atipici, oligopireni.

Il processo di degenerazione della sostanza cromatica che conduce alla formazione di spermatozoi oligopireni è stato da me seguito in *Paludina vivipara*. Secondo preliminari osservazioni, si assiste durante il suddetto processo, ad un interessante fenomeno di cariomerizzazione da parte di ciascun cromosoma.

Ciascun cromosoma cioè, attorniato da una certa quantità di protoplasma, appare isolato come da una specie di membrana da tutto il resto del cito-

[1] Dall'Istituto di Anatomia Comparata dell'Università di Roma, diretto dal prof. B. Grassi.

[2] Pervenuta all'Accademia il 20 luglio 1914.

[3] Per la bibliografia e per molte particolarità si consulti il recente lavoro di S. Kuschakewitsch, *Studien über den Dimorphismus der männlichen Geschlechtselemente bei den Prosobranchia*, Archiv. f. Zellforschung, X Band. 1913, S. 237-313.

plasma. I cromosomi hanno l'aspetto così di tanti piccoli nuclei indipendenti, e tale indipendenza ed individualizzazione permane bene evidente durante tutto il susseguente periodo di degenerazione.

Come è noto, si ammette poi che gli spermatozoi oligopireni non servano alla fecondazione. Essi non solo contengono scarsissima sostanza cromatica, ma sono veramente (almeno in *Paludina*) assai meno vitali degli spermatozoi eupireni. E l'ipotesi, ch'essi possano partecipare al fenomeno della fecondazione anche come semplici eccitatori allo sviluppo dell'uovo, è, a parer mio, ipotesi poco sostenibile, dal momento che il centrosoma ha subito varie divisioni irregolari durante il corso della spermatogenesi. Ed è quindi a presupporsi che in tutti i nuovi centrioli che si osservano in ciascun spermatozoo oligopirene di *Paludina*, sieno alterate o anche forse annullate del tutto, le proprietà cinetiche del centrosoma primitivo.

Ignota rimane così la funzione degli spermatozoi oligopireni: egualmente ignota è poi la loro origine. Si può dire, riguardo all'origine, che nella spermatogenesi dei prosobranchi, è stato messo in evidenza un solo fatto, e cioè che gli spermatociti delle due serie si differenziano ben presto e si distinguono essenzialmente per la diversità della loro forma, e della loro grandezza. Ma nulla si sa se traccia di questo differenziamento vi è già negli spermatogoni; e si ignorano poi del tutto le modalità con cui avvengono i complicati fenomeni dell'accrescimento degli spermatociti dell'una e dell'altra serie. Fenomeni questi senza dubbio molto interessanti, solo quando si pensi che nell'un caso (serie eupirenica), l'accrescimento degli spermatociti è seguito dalla comparsa dei cromosomi a tetrade in numero ridotto, mentre nell'altro caso (serie oligopirenica) l'accrescimento degli spermatociti non è seguito nè dalla comparsa delle tetradi, nè conseguentemente dal numero ridotto di cromosomi. E quale infine (ci si può domandare) è la causa che determina la spermatogenesi aberrante nei molluschi prosobranchi? Si tratta di cellule germinative, le quali già dalla loro origine portano in sè determinata la causale della loro evoluzione atipica; oppure a tale evoluzione contribuiscono semplicemente cause e stimoli occasionali?

In questa breve Nota non è mia intenzione discutere e neppure descrivere i fatti citologici che si connettono con tali importanti questioni. Credo opportuno però di accennare sin d'ora ad alcuni fatti che si osservano nella spermatogenesi di *Paludina vivipara*, fatti (io credo) meritevoli di considerazione e non ancora (per quanto a me consta) messi in rilievo da altri autori.

Nella spermatogenesi di *Paludina vivipara* si osservano con una certa frequenza spermatociti in via di accrescimento, in cui due nuclei sono rinchiusi in un'unica massa di citoplasma. Ciascuno di tali nuclei è perfettamente regolare, e mantiene bene netta la propria indipendenza durante le varie fasi dell'accrescimento dello spermatocito. Così che in ciascun nucleo

si seguono molto bene le varie modificazioni che subisce la cromatina durante il periodo di maturazione sino alla comparsa del numero ridotto di cromosomi foggiati a tetrade (7 per ciascun nucleo).

Io credo che l'origine di tali spermatociti sia da ricondursi non già a fusione cellulare, ma alla mancata divisione del citoplasma di uno spermatogonio nel quale però tutte le parti (cromatina compresa) si sono raddoppiate nel periodo di crescita, come se avesse dovuto intervenire una cariocinesi normale. Essenzialmente tali figure (osservate sia nell'ovogenesi, sia nella spermatogenesi di parecchie forme) debbono condurre alla formazione di uova e di spermatozoi giganti a doppia quantità, cioè, sia di protoplasma, sia di sostanza cromatica.

E nel caso della *Paludina vivipara* può avvenire che gli spermatociti a due nuclei dieno semplicemente origine, come nei casi suddetti, a spermatozoi giganti. Siccome però qualche figura aberrante della spermatogenesi oligopirenica, e più specialmente alcuni grossi spermatociti di 1° ordine con moltissimi cromosomi (circa 50), ripartiti questi in 4 gruppi, potrebbero anche considerarsi come il risultato di divisione anormale da parte dei sopraddetti spermatociti a due nuclei, così credo interessante seguirne l'evoluzione in tutte le particolarità.

Ciò che è certo si è che pur rimanendo molto a chiarire sull'origine e sullo svolgersi della spermatogenesi oligopirenica, sarebbe però molto interessante ricondurre almeno qualche figura di tale spermatogenesi atipica a delle cause puramente occasionali, e cioè inizialmente ad una mancata divisione completa e regolare di qualche spermatogonio.

Chimica. — *Vanadiltartrati*. Nota di G. A. Barbieri [1], presentata dal Socio G. Ciamician [2].

Nella classica Memoria di Berzelius [3] sul vanadio, pubblicata soltanto un anno dopo la scoperta [4] di questo elemento, sono descritti anche alcuni composti dell'ossido vanadico (ora biossido di vanadio) con acidi organici.

Sul tartrato di vanadile vi si trovano le seguenti notizie.

L'idrato del biossido di vanadio si scioglie, in presenza di acido tartarico, con colorazione azzurra. La soluzione, evaporata, dà una massa vitrea di un bleu chiaro, lentamente solubile nell'acqua a freddo, solubile nell'ammoniaca *con intensa colorazione violetto-porpora*. All'aria la soluzione ammoniacale, violetta, si decolora rapidamente, e si forma vanadato di ammonio.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale dell'Università di Ferrara.

(2) Pervenuta il 2 luglio 1914.

(3) Pogg. Ann. *22*, 1 (1831).

(4) Sefström, Pogg. Ann. *21*, 43 (1830); Wöhler, Pogg. Ann. *21*, 49 (1830).

Berzelius descrive anche un tartrato doppio di vanadile e potassio che ottiene facendo reagire l'acido vanadico col tartrato acido di potassio in soluzione. Anche le soluzioni del tartrato doppio sono azzurre: evaporate, lasciano un residuo amorfo, turchino; addizionate di ammoniaca, non dànno alcun precipitato ma assumono *una magnifica colorazione violetto-porpora.*

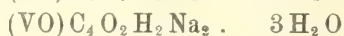
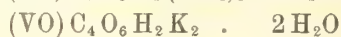
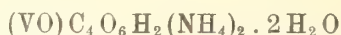
Dopo Berzelius, nessuno s'è più occupato del tartrato di vanadile.

Io ho ripreso lo studio di questo composto, coll'intento di chiarire la natura della reazione cromatica ch'esso dà con l'ammoniaca.

Ho constatato anzitutto che l'ammoniaca non è indispensabile perchè detta reazione avvenga.

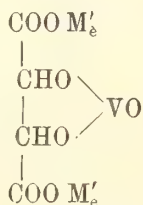
Anche il carbonato di potassio e il carbonato di sodio producono, nelle soluzioni di tartrato di vanadile, la colorazione violetta.

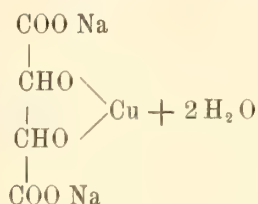
Inoltre io ho potuto isolare, da soluzioni di tartrato di vanadile rese alcaline con ammoniaca o con carbonato di potassio o carbonato di sodio, i seguenti composti:

$$(VO)C_4O_6H_2(NH_4)_2 . 2H_2O$$
$$(VO)C_4O_6H_2K_2 . 2H_2O$$
$$(VO)C_4O_2H_2Na_2 . 3H_2O$$

che si presentano in bei cristalli violetti e sono solubili in acqua, con colorazione violetta. Evidentemente, alla formazione di questi composti è da attribuire la reazione cromatica che si osserva quando si rendono alcaline le soluzioni di tartrato di vanadile.

Dai comuni sali di vanadile questi composti differiscono per il loro colore e per la loro stabilità rispetto agli alcali. Nelle loro soluzioni ha determinato il senso nel quale si sposta lo jone colorato durante il passaggio della corrente elettrica; e ho trovato che migra verso l'anodo.

Tutto ciò prova che il radicale VO non è, in questi composti, allo stato di catione, ma forma, col radicale tartarico, un anione complesso. Non si tratta di tartrati doppî di vanadile ma, sibbene, di vanadiltartrati. Siccome, per una molecola di acido tartarico, sono contenuti nei vanadiltartrati due equivalenti di potassio (o di ammonio o di sodio) e il radicate bivalente VO, è forza ammettere che quest'ultimo sostituisca l'idrogeno dei due ossidrili alcoolici dell'acido tartarico, e bisogna attribuire ai vanadiltartrati la seguente formula di costituzione:

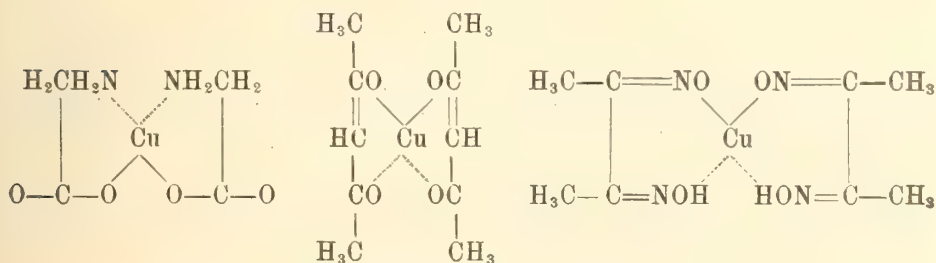
```
COO M'e
|
CHO\
|    >VO
CHO/
|
COO M'e
```

I vanadiltartrati sono dunque perfettamente analoghi al cupritartrato di sodio descritto da F. Bullnheimer e E. Seitz [1] e che ha la formula:

$$\begin{array}{l} COO\,Na \\ | \\ CHO\diagdown \\ |\qquad\quad Cu + 2\,H_2O \\ CHO\diagup \\ | \\ COO\,Na \end{array}$$

Resta ora da spiegare come mai il radicale VO che, anche cogli acidi forti, forma sali facilmente idrolizzabili, possa sostituire degli idrogeni alcoolici formando complessi stabili anche in soluzione alcalina.

Si conoscono molti altri composti che presentano una stabilità eccezionale, pur risultando dalla combinazione di metalli pesanti (Cu, Ni, Co, ecc.) con sostanze organiche a funzione acida estremamente debole, come la glicocolla, l'acetilacetone, la diacetildiossima ecc.

La teoria della coordinazione ha dato un' interpretazione molto soddisfacente di tutti questi composti, ammettendo che in essi l'atomo metallico, oltre che combinato per valenza normale alla molecola organica nel punto dove sostituisce l' idrogeno, sia legato, per valenza secondaria, con un gruppo (NH_2, CO, NOH ecc.) contenuto nella molecola stessa.

Ad es., la costituzione dei composti che il rame forma colla glicocolla [2], coll'acetilacetone [3] e con l'acetildiossima [4], è espressa dalle seguenti formule:

$$\begin{array}{ccc} H_2CH_2N \quad NH_2CH_2 & H_3C \quad CH_3 & \\ | \quad \diagdown\diagup \quad | & | \quad\quad | & \\ | \quad Cu \quad | & CO \quad OC & H_3C-C{=}NO \quad ON{=}C-CH_3 \\ | \quad \diagup\diagdown \quad | & \| \ \diagdown\diagup \ \| & | \quad \diagdown\diagup \quad | \\ O{-}C{-}O \quad O{-}C{-}O & HC \quad Cu \quad CH & | \quad Cu \quad | \\ & | \ \diagup\diagdown \ | & | \quad \diagup\diagdown \quad | \\ & CO \quad OC & H_3C-C{=}NOH \quad HON{=}C-CH_3 \\ & | \quad\quad | & \\ & H_3C \quad CH_3 & \end{array}$$

Analogamente Werner [5], per spiegare il fatto, osservato dal Tower, che la conducibilità dei sali dell'acido malico coi metalli pesanti è anor-

[1] Ber., *33*, 817 (1900).

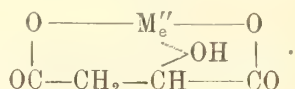
[2] G. Bruni e C. Fornara, Rendiconti Accad. Lincei 1904, II, 26; H. Ley, Zeitschr. f. Elektr., 954 (1904).

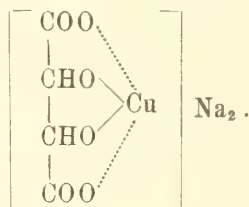
[3] A. Werner, Ber. *34*, 2584 (1901).

[4] L. Tschugaeff, Z. f. anorg. Chem. *46*, 157 (1905).

[5] Neuere Anschauungen anorg. Chem. III ediz. (1913), 243.

malmente minore di quella dei sali dell'acido malico con metalli alcalino-terrosi, ammette che, nei primi. l'atomo metallico, oltrechè combinato coi due carbossili dell'acido malico, sia coordinato coll'ossidrile com'è espresso dalla formula:

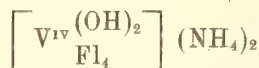
$$\begin{array}{l} O\text{———}M_e''\text{———}O \\ \,|\qquad\qquad >OH\quad | \\ OC\text{—}CH_2\text{—}CH\text{——}CO \end{array}.$$

A me pare che la costituzione dei tartrati complessi si possa facilmente interpretare ammettendo in essi la disposizione inversa di quella ammessa per i sali dell'acido malico. Così, ad esempio, nel cupritartrato di sodio si può ammettere che il rame legato all'ossigeno degli ossidrili alcoolici per valenza normale sia legato anche ai due carbossili per valenza secondaria

$$\left[\begin{array}{l} COO\cdots \\ \,| \\ CHO\diagdown \\ \,|\qquad >Cu \\ CHO\diagup \\ \,| \\ COO\cdots \end{array}\right] Na_2 .$$

In altre parole, il radicale tartarico $C_4\,H_2\,O_6$ avrebbe un valore di coordinazione uguale a quattro; e il cupritartrato sarebbe un composto del tipo del cloruro doppio $[Cu\,Cl_4]\,K_2$.

Che un atomo metallico possa essere legato, mediante una valenza secondaria, al carbossile, è provato dall'esistenza di molti acetati doppii e ossalati complessi.

Non si può estendere senz'altro ai vanadiltartrati la costituzione che abbiamo attribuita al cupritartrato di sodio, perchè tosto si presenta la questione se si debba considerare come centro di coordinazione l'atomo di vanadio o, non piuttosto, il radicale vanadile.

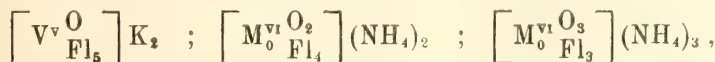
Werner [1] esprime la costituzione del fluoruro doppio $2\,NH_4Fl.\overset{IV}{V}OFl_2H_2O$. colla formula

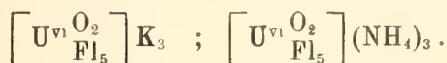
$$\left[V^{IV}\begin{matrix}(OH)_2\\Fl_4\end{matrix}\right](NH_4)_2$$

nella quale il centro di coordinazione è l'atomo di vanadio col numero di coordinazione uguale a sei. Tale interpretazione non serve per il fluoruro doppio di vanadile e potassio $\left[V^{IV}\begin{matrix}O\\Fl_4\end{matrix}\right]K_2$ e per l'acetilacetonato [2] di vanadile $OV^{IV}<(C_5H_7O_2)_2$, che sono composti anidri.

[1] Neuere Anschauungen anorg. Chem., III ediz., 171.

[2] G. T. Morgan, H. Webster Moss., Journ. Chem. Soc. London, *103*, 78 (1913).

Per mantenere uguale a sei il numero di coordinazione del vanadio in questi composti, bisognerebbe attribuire all'ossigeno del radicale vanadile un valore di coordinazione eguale a *due*, mentre Werner attribuisce, di regola, all'ossigeno un valore di coordinazione eguale ad *uno* come nei composti:

$$\left[V^{v}\,{}^{O}_{Fl_5}\right]K_2 \quad ; \quad \left[M^{vi}_{0}\,{}^{O_2}_{Fl_4}\right](NH_4)_2 \quad ; \quad \left[M^{vi}_{0}\,{}^{O_3}_{Fl_3}\right](NH_4)_3 ,$$

e soltanto in qualche caso un valore *minore di uno* come nei composti

$$\left[U^{vi}\,{}^{O_2}_{Fl_5}\right]K_3 \quad ; \quad \left[U^{vi}\,{}^{O_2}_{Fl_5}\right](NH_4)_3 .$$

Come si vede, l'applicazione del numero di coordinazione all'interpretazione dei sali dei radicali metallici ossigenati presenta qualche difficoltà.

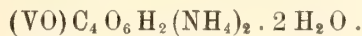
Ciò venne riconosciuto dallo stesso Miolati [1].

A mio parere, nei vanadiltartrati si potrebbe forse ammettere come centro di coordinazione il radicale VO, attribuendo ad esso, come al rame, un numero di coordinazione uguale a quattro.

Mi riserbo di tornare su questo argomento, riferendo, in prossime Note, sui salicilati complessi di vanadile, osmile, titanile e uranile.

Parte sperimentale.

Vanadiltartrato di ammonio.

$$(VO)\,C_4\,O_6\,H_2\,(NH_4)_2 \,.\, 2\,H_2O\,.$$

10 gr. di vanadato d'ammonio vengono trattati ripetutamente con acido bromidrico concentrato; finchè più non si ha sviluppo di bromo. Si concentra la soluzione a circa 30 cc.; poi vi si sciolgono 12-15 gr. di acido tartarico e si aggiunge ammoniaca in modo che il liquido, ch'è d'un azzurro intenso, assuma un color violetto-cupo. Per raffreddamento si separano cristalli violetti, trasparenti, che hanno l'aspetto di bipiramidi tetragonali. Dall'acqua madre, per aggiunta di un po' di alcool, precipita una polvere cristallina violetta che ha la stessa composizione dei cristalli prima separatisi.

In questo composto, e anche nei seguenti, il vanadio venne dosato per via volumetrica con permanganato, previa calcinazione della sostanza, soluzione del residuo in acido solforico diluito, riduzione del vanadio pentavalente a vanadio tetravalente con una corrente di anidride solforosa, ed eliminazione dell'eccesso di SO_2 coll'ebollizione.

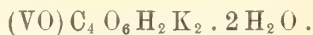
(1) Rendiconti Acc. Lincei, *11*, 376 (1997).

L'analisi del vanadiltartrato di ammonio diede i seguenti risultati:

calcolato per $(VO)C_4O_6H_2(NH_4).2H_2O$		trovato
V	17,89	18,03
C	16,84	17,15
H	4,95	4,98
N	9,84	9,94

Il vanadiltartrato di ammonio si scioglie facilmente nell'acqua. La soluzione violetta, diventa presto turchina. Si può ritardare tale alterazione aggiungendo ammoniaca. Dalle sue soluzioni concentrate e ammoniacali preparate a caldo, il vanadiltartrato di ammonio, per raffreddamento, cristallizza inalterato, ma con scarso rendimento. Anche allo stato solido non si conserva per molto tempo. A poco a poco i cristalli diventano opachi, e si agglomerano in una massa molle, solubile in acqua, con colorazione bruna.

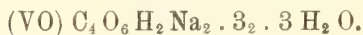
Vanadiltartrato di potassio.

$$(VO)C_4O_6H_2K_2 . 2H_2O .$$

Gr. 5 di anidride vanadica, preparata per calcinazione del vanadato d'ammonio, vengono sciolti in acido bromidrico, e si fa bollire fino a scomparsa dei vapori di bromo. Nella soluzione, concentrata a bagno maria, si sciolgono 15 gr. di acido tartarico, poi si aggiunge a poco a poco carbonato potassico in sostanza, finchè il colore della soluzione sia diventato violetto; e infine si aggiunge alcool, non in grande eccesso. Il precipitato cristallino violetto che si separa, viene ridisciolto in acqua a caldo e riprecipitato con alcool.

Si ripete questa operazione due o tre volte in modo che il precipitato cristallino più non contenga cloruro e bromuro potassico. Invece dell'alcool, si può adoperare una soluzione concentrata di carbonato potassico, nella quale il vanadiltartrato di potassio è insolubile.

calcolato per $(VO)C_4O_6H_2K_2 . 2H_2O$		trovato
V	15,12	15,07
C	14,24	14,72
H	1,79	2,01

Vanadiltartrato di sodio.

$$(VO)C_4O_6H_2Na_2 . 3_2 . 3H_2O.$$

È meno solubile degli altri vanadiltartrati, e perciò si ottiene più facilmente.

Gr. 2,5 di anidride vanadica vengono trasformati in bromuro di vanadile per azione dell'acido bromidrico in soluzione a caldo; poi si aggiungono gr. 8 di acido tartarico, e infine carbonato sodico in sostanza sino a reazione nettamente alcalina. Dopo raffreddamento, si spreme alla pompa la polvere cristallina violetta che si è formata, e si lava con poca acqua e poi con alcool.

Dalle acque madri, per aggiunta di un po' di alcool, cristallizza lentamente una nuova porzione del prodotto.

	calcolato per $(VO)C_4O_6H_2Na_2 . 3H_2O$	trovato
V	16,30	16,37
C	15,34	15,80
H	2,57	2,79
Na	14,70	14,33

E. M.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI. Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 2°. Sem. 2°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 1°-2°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-X. Fasc. 7°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino e Firenze.*

ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa e Napoli.*

RENDICONTI — Luglio 1914.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

presentate all'Accademia durante le ferie del 1914.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 2 agosto 1914.* N. 3.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XXIII.° — Fascicolo 3°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo)

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo).

Matematica. — *Sur les cycles des surfaces algébriques et sur une définition topologique de l'invariant de Zuthen-Segre.* Nota di James W. Alexander II, presentata dal Corrispondente F. Enriques.

1. Chaque variété algébrique V_n à n dimension (1) correspond à une variété de Riemann $R_{2(n)}$ réelle à $2n$ dimensions. Tout invariant topologique de celle-ci définit un invariant relatif de V_n, c'est-à-dire, un invariant vis-à-vis de toute transformation birationnelle qui établit une correspondance bi-univoque *sans exception* entre les point de V_n et les points de sa transformée. Nous démontrerons dans cette note qu'il existe un lien étroit entre l'invariant de Zeuthen-Segre I_n d'une variété algébrique V_n et un invariant topologique $\Pi_{2(n)}$ de la variété $R_{2(n)}$ attachée à V_n. En particulier, nous aboutirons par une voie très simple à la formule qui exprime le nombre des cycles à deux dimensions de la variété $R_{2(2)}$ attachée à une surface algébrique V_2.

Rappelons la manière dont on définit les invariants Π et I:

Soit R_k une variété réelle à k dimensions dont les nombres de connexion sont $P_1, P_2, \dots, P_{k-1}$. Si l'on subdivise la variété R_k en un polyèdre

(1) C'est-à-dire, une variété dont les éléments dépendent de n variables complexes.

généralisé quelconque à éléments simplement connexes, on a, d'après Poincaré,

$$(1) \qquad \Pi_k = 1 + \sum_{i=1}^{k-1} (-1)^i (P_i - 1) + (-1)^k = \sum_{i=0}^{k} (-1)^i \alpha_i \text{ (}^1\text{)}$$

où $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_k$ désignent le nombre des sommets, arêtes, faces, ..., éléments à k dimensions du polyèdre, D'autre part, soit V_n une variété algébrique. Alors, l'invariant de Zeuthen-Segre s'exprime, si $n = 2$, par la relation

$$(2) \qquad I_2 = \delta - m - 4\pi$$

et plus généralement par la relation

$$(2') \qquad I_n = \delta - 2I_{n-1} - I_{n-2},$$

I_{n-1} désignant l'invariant semblable appartenant à la variété générale d'un faisceau linéaire de variétés V_{n-1} tracées sur la V_n, I_{n-2}, l'invariant de la variété-base V_{n-2} du faisceau, et δ le nombre des variétés du faisceau douées d'un point double en dehors des points de la variété-base [2].

Entre l'invariant I_2 d'une surface algébrique V_2 et l'invariant $\Pi_{2(2)}$ de la variété $R_{2(2)}$ attachée à V_2, nous trouverons la relation

$$(3) \qquad \Pi_{2(2)} = I_2 + 4 \qquad [§ 2]$$

qui se généralise de la façon suivante:

$$(3') \qquad \Pi_{2(n)} = (-1)^n I_n + 2n. \qquad [§ 4]$$

La formule qui exprime le nombre des cycles à deux dimensions linéairement indépendants de la $R_{2(2)}$ attachée à une V_2 est la suivante:

$$(4) \qquad (P_2 - 1) = I_2 + 4(p_g - p_a) + 2 \text{ (}^3\text{)}. \qquad [§ 5]$$

2. Considérons d'abord la variété $R'_{2(2)}$ attachée à un plan V'_2. La partie finie du plan est représentée sur $R'_{2(2)}$ par un élément à 4 dimensions E_4, la ligne à l'infini, par une variété fermée à deux dimensions qui devient un élément à 2 dimensions E_2 si on enlève un point E_0. On peut donc subdiviser la variété $R'_{2(2)}$ en un polyèdre généralisé ayant un sommet E_0, une face E_2, et un élément à 4 dimensions E_4, mais n'ayant pas d'éléments à 1 ni à 3 dimensions. Il s'en suit que, pour le plan:

$$(5) \qquad \Pi'_{2(2)} = \alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4 = 3.$$

[1] Poincaré, *Analysis situs*, Journal de l'École Polytechnique, 1895.

[2] Segre, *Intorno ad un carattere delle superficie e delle varietà superiori algebriche*, Atti di Torino, 1896.

[3] Pour déduire cette formule, on peut omettre §§ 3 et 4.

Passons maintenant à une surface algébrique V_2 de degré plus élevé, mais ne possédant que des singularités ordinaires. En la projetant sur un plan d'un point arbitraire de l'espace, on obtient une variété à m feuillets qui se joignent deux-à-deux le long d'une courbe de diramation C. La courbe C aura en général un certain nombre de points de rebroussement appartenant à 3 feuillets. La variété de Riemann $R_{2(2)}$ attachée à V_2 se compose de m feuillets superposés sur une $R'_{2(2)}$. Ces feuillets se joignent le long d'une variété $R'_{2(1)}$ correspondant à la courbe d'embranchement. Subdivisons de nouveau la variété $R'_{2(2)}$ en un polyèdre généralisé P′, mais cette fois de façon que les points singuliers de $R_{2(1)}$ se trouvent parmi les sommets du polyèdre et que la $R_{2(1)}$ elle même se trouve composée d'éléments de dimensions 0, 1 et 2. En faisant la même subdivision sur chaque feuillet de la variété $R_{2(2)}$, on décompose celle-ci en un polyèdre P tel qu'à un élément de P′ correspondent en général m éléments de P.

Si à chaque élément de P correspondaient toujours m éléments distincts de P′, on calculerait l'invariant $\Pi_{2(2)}$ de $R_{2(2)}$ immédiatement, car on aurait d'après (5):

$$\Pi_{2(2)} = m\Pi'_{2(2)} = 3m .$$

Mais les sommets correspondant aux points de rebroussement de la courbe C appartiennent à 3 feuillets et les autres éléments de $R_{2(1)}$, à 2 feuillets; donc, il faut écrire

$$\Pi_{2(2)} = 3m - (\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2) - r \tag{6}$$

où r désigne le nombre des points de rebroussement de C et α_0, α_1 et α_2, le nombre des sommets, arêtes et faces de $R_{2(1)}$.

Désignons l'ordre de la courbe de diramation par n', son genre par p, sa classe par δ, et le nombre de ses points doubles par d. Alors

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 = 2 - 2p$$

$$p = \frac{(n'-1)(n'-2)}{2} - d - r$$

et

$$\delta = n'(n'-1) - 2d - 3r,$$

d'où l'on obtient

$$\Pi_{2(2)} = 3m - 2n' + \delta . \tag{7}$$

Mais en désignant le genre d'une section plane de la surface par π, on a

$$2 - 2\pi = 2m - n'$$

puisqu'à cette courbe correspondra une surface de Riemann à m feuillets, et n' points d'embranchement.

Donc, finalement,

$$\Pi_{2(2)} = \delta - m - 4\pi + 4$$

$$(3) \qquad = I_2 + 4 .$$

3. On pourrait sans doute étendre la démonstration précédente aux variétés algébriques V_n à dimensions supérieures, mais il faudrait examiner les singularités de la variété de diramation lorsqu'on projette la variété V_n sur un hyper-plan. Nous donnerons une autre démonstration de (3) qui se généralisera immédiatement.

Considérons sur une surface algébrique V_2 un faisceau linéaire de courbes $C_1 + \lambda C_2$ passant par m points-base. Pour une valeur générale du paramètre λ, on aura une courbe du faisceau de genre π, mais pour δ valeurs particulières, $a_1, a_2, \ldots, a_\delta$, le genre de la courbe s'abaissera. Nous représenterons les valeurs réelles et imaginaires de λ sur une sphère de Riemann S_2, sur laquelle nous tracerons un système de coupures $b_1, b_2, \ldots, b_{\delta-1}$ allant du point a_δ aux points $a_1, a_2, \ldots, a_{\delta-1}$. Ces coupures réduiront la sphère S_2 à un élément simplement connexe c à 2 dimensions.

On peut regarder la variété de Riemann $R_{2(2)}$ attachée à la surface V_2 comme engendrée par la variété $R_{2(1)}$ attachée à une courbe du faisceau $C_1 + \lambda C_2$. La variété $R_{2(2)}$ comprend donc:

1) m points correspondant aux pounts-base du faisceau $C_1 + \lambda C_2$. Ces points appartiennent à toutes les variétés $R_{2(1)}$.

2) δ variétés à 2 dimensions qui ne sont autres que les variétés $R_{2(1)}$ (moins les points-base que nous avons déjà comptés) correspondant aux valeurs $a_1, a_2, \ldots, a_\delta$ de λ. Ces variétés auront un point singulier en dehors des points-base. Nous devons le compter comme un *seul point* puisque ce n'est pas un point singulier de la variété $R_{2(2)}$.

3) $\delta - 1$ variétés à 3 dimensions engendrées par les variétés $R_{2(1)}$ (moins les points-base) lorsque λ varie le long des $\delta - 1$ lignes $b_1, b_2, \ldots, b_{\delta-1}$.

4) Une variété à 4 dimensions engendrée par les variétés $R_{2(1)}$ (moins les points-base) lorsque λ varie sur la face c.

Nous calculerons l'invariant de Poincaré pour 1), 2), 3) et 4) séparément. La somme de ces nombres sera l'invariant $\Pi_{2(2)}$ de $R_{2(2)}$:

$$(8) \qquad \Pi_{2(2)} = \Pi^{(1)} + \Pi^{(2)} + \Pi^{(3)} + \Pi^{(4)} .$$

Calculons d'abord $\Pi^{(4)}$. Nous prenons une $R_{2(1)}$ correspondant à une valeur λ du paramètre et nous la subdivisons en un polyèdre P qui comprend les m points-base parmi ses sommets. Pour ce polyèdre, le théorème d'Euler nous donne

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 = 2 - 2\pi ,$$

ou plutôt, puisque nous excluons les points-base,

$$(9) \qquad \alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 = 2 - 2\pi - m\,.$$

Mais si le point λ varie sur $\mathcal{C}$, les points du polyèdre P engendreront des faces, les arêtes engendreront des cases, et les faces ergendreront des hyper-cases. Donc:

$$(10) \qquad \Pi^{(4)} = 2 - 2\pi - m\,.$$

D'autre part, si le point λ varie sur une des arêtes b_i, le points du polyèdre engendreront des arêtes, les arêtes des faces, et les faces des cases. Ainsi

$$(11) \qquad \Pi^{(3)} = -(\delta - 1)(2 - 2\pi - m)\,.$$

Lorsque $\lambda = a_1, a_2, \ldots, a_\delta$, la courbe du faisceau acquiert un point double, le genre s'abaisse de 1, et par consequent, $2 - 2\pi$ augmente de 2. Mais puisque nous comptons ce point double comme un *seul point* de $R_{2(1)}$ au lieu de deux, le nombre $\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2$, (7), augmente de 1 seulement, et nous devons écrire,

$$(12) \qquad \Pi^{(2)} = \delta(2 - 2\pi - m + 1)\,.$$

Finalement,

$$(13) \qquad \Pi^{(1)} = m\,.$$

Des relations (10), (11), (12), (13) et (8) on déduit

$$(14) \qquad \Pi_{2(2)} = \delta - m + 2(2 - 2\pi)$$

et, en comparant cette expression avec l'expression (2), on vérifie la relation

$$(3) \qquad \Pi_{2(2)} = I_2 + 4\,.$$

En faisant le calcul de $\Pi_{2(2)}$ de cette manière, nous évitons de faire la subdivision de la variété $R_{2(2)}$ en un polyèdre. Si l'on rassemblait les quatre polyèdres définis ci-dessus, il faudrait encore subdiviser convenablement les éléments des trois premiers pour compléter la subdivision de $R_{2(2)}$. Mais cette opération ne changerait pas la valeur des invariants $\Pi^{(1)}$, $\Pi^{(2)}$ et $\Pi^{(3)}$.

4. Passons maintenant aux variétés algébriques V_n, où le nombre n dépasse 2. Nous démontrerons par récurrence un lemme et un théorème:

Lemme L(n). — Si une variété V_{n-1} acquiert un point double isolé, l'invariant $\Pi_{2(n-1)}$ de la $R_{2(n-1)}$ attachée à V_{n-1} baisse ou augmente d'une unité selon que $n-1$ est pair ou impair, *pourvu que l'on fasse la convention de compter ce point double comme un seul point.*

Théorème T(n). — Si une variété algébrique V_n ne possède que des singularités ordinaires,

$$(14') \qquad \Pi_{2(n)} = (-1)^n \delta + 2\Pi_{2(n-1)} - \Pi_{2(n-2)} ,$$

où $\Pi_{2(n)}$, $\Pi_{2(n-1)}$ et $\Pi_{2(n-2)}$ sont les invariants de Poincaré des variétés de Riemann attachées respectivement à V_n, à la variété générale V_{n-1} d'un faisceau linéaire tracé sur V_n, et à la variété-base V_{n-2} du faisceau.

Nous avons déjà démontré le théorème T(n) pour le cas $n=2$; car, dans l'égalité (14), on peut remplacer $2-2\pi$ par $\Pi_{2(1)}$ et m par $\Pi_{2(0)}$; et, tout en faisant la preuve, nous avons démontré le lemme L(2). On déduit le lemme L($n+1$) du théorème T(n) en remarquant que si une variété V_n acquiert un point double, le nombre δ des variétés V_{n-1} d'un faisceau tracé sur V_n qui ont un point double en dehors des points-base diminue d'une unité. Donc, le lemme L($n+1$) est une conséquence immédiate de la relation (14′).

Il nous reste à établir le théorème T(n) à l'aide du lemme L(n). La preuve se fait comme pour le cas $n=2$. On peut regarder la variété de Riemann $R_{2(n)}$ attachée à la variété algébrique V_n comme engendrée par la variété $R_{2(n-1)}$ attachée à une V_{n-1}, d'un faisceau $V'_{n-1}+\lambda V''_{n-1}$. La variété $R_{2(n)}$ comprend donc:

1) La variété $R_{2(n-2)}$ attachée à la variété-base du faisceau $V'_{n-1}+$ $+\lambda V''_{n-1}$.

2) δ variétés à $2(n-1)$ dimensions qui ne sont autres que les variétés $R_{2(n-1)}$ (moins la variété base $R_{2(n-2)}$) correspondant aux valeurs a_1, a_2, ... a_δ de λ. Ces variétés auront un point double *que nous compterons comme un seul point.*

3) $\delta-1$ variétés à $2(n-1)+1$ dimensions, une pour chaque arête $b_1, b_2, \ldots, b_{\delta-1}$:

4) Une variété à $2n$ dimensions correspondant à c.

Découpons une $R_{2(n-1)}$ générale du faisceau en un polyèdre qui contient la $R_{2(n-2)}$ base parmi ses cases de dimensions $n-2$ ou moins. L'invariant de Poincaré pour $R_{2(n-1)}$, lorsqu'on exclue les cases de la variété base, sera

$$(9') \qquad \Pi_{2(n-1)} - \Pi_{2(n-2)} ,$$

formule qui se réduit à (9) pour $n=2$.

Or, par le même raisonnement que pour les surfaces, nous avons de suite

$$(10') \qquad \Pi^{(4)} = \Pi_{2(n-1)} - \Pi_{2(n-2)}$$

et

$$(11') \qquad \Pi^{(3)} = -(\delta-1)(\Pi_{2(n-1)} - \Pi_{2(n-2)}) .$$

De plus, en nous appuyant sur le lemme $L(n)$,

(12′) $$\Pi^{(2)} = \delta(\Pi_{2(n-1)} - \Pi_{2(n-2)}) + (-1)^n \delta$$

et finalement

(13′) $$\Pi^{(1)} = \Pi_{2(n-2)} .$$

En faisant la somme, on obtient

(14′) $$\Pi_{2(n)} = (-1)^n \delta + 2\Pi_{2(n-2)} - \Pi_{2(n-2)}$$

et le théorème est établi.

5. La formule (1) nous donne, pour les surfaces algébriques, V_2 (ou $R_{2(2)}$),

$$\Pi_{2(2)} = 1 - (P_1 - 1) + (P_2 - 1) - (P_3 - 1) + 1$$
$$= I_2 + 4 .$$

Mais on connait la relation

$$(P_1 - 1) = (P_3 - 1) = 2(p_g - p_a) \text{ [1]}.$$

Donc, on a

(15) $$(P_2 - 1) = I_2 + 4(p_g - p_a) + 2$$

qui exprime le nombre des cycles à deux dimensions linéairement indépendants [2].

Le calcul des cycles de la $R_{2(2)}$ attachée à une surface algébrique se trouve fait dans deux mémoires par Poincaré [3]. Dans le premier de ces mémoires, l'espace qui contient la surface est l'ensemble des points (x, y, z) où x, y et z sont des variables complexes et non homogènes; c'est-à-dire, la région à l'infini est le domaine défini par

	$x = \infty$	y et z arbitraires
	$y = \infty$	z et x »
et	$z = \infty$	x et y »

Dans le second mémoire, l'espace est défini comme le lieu des points (x, y, z, t) où x, y, z et t sont quatre variables, complexes et homogènes. Alors la région à l'infini correspond aux valeurs $t = 0$; x, y et z arbitraires mais pas toutes nulles. C'est la seconde convention que nous avons adoptée ici.

(1) Picard, Severi, Enriques, Castelnuovo. Voir la Note de MM. Castelnuovo et Enriques à la fin du t. 2 de Picard et Simart, *Théorie des Fonctions Algébriques.*

(2) *Le nombre des cycles restant à distance finie a été calculé par Picard par d'autres méthodes,* Picard et Simart, t. 2, pp. 330 et seq.

(3) Journal de Liouville, 1902 et 1906.

La formule obtenue dans le second mémoire, page 179:

$$N + q + 2 - 4p - m$$

se réduit, lorsqu'on change à notre notation, à

$$I_2 + 2(p_g - p_a) + 2 \qquad (16)$$

qui ne concorde pas avec la formule (15) quand $p_g - p_a \neq 0$, c'est-à-dire, quand la surface est irrégulière. La formule (16) semblerait être en défaut dans ces cas. Examinons, par exemple, une surface réglée de genre p. On a

$$I_2 = -4p \ , \ (P_1 - 1) = (P_3 - 1) = 2p \ , \ (P_2 - 1) = 2$$

qui vérifie (15) et non (16).

En conclusion, l'auteur tend à remercier vivement M. Enriques pour de nombreux renseignements et M. Chisini qui a bien voulu revoir le manuscrit.

Matematica. — *Paradossi logici.* Nota del dott. Cino Poli, presentata dal Socio C. Segre [1].

1. È merito della critica dei principî della matematica l'aver messo in chiara luce che i simboli o le idee primitive, cioè definite mediante postulati (o relazioni che le legano fra loro), sono suscettibili di differentissime interpretazioni. Valga come esempio il *punto* della moderna geometria, il quale può rappresentare tanto il punto della geometria elementare, come pure una retta, o un piano, o anche un ente definito algebricamente.

Questa verità è ormai universalmente nota e, insieme con essa, la regola generale che in un medesimo ragionamento il significato dei simboli deve essere mantenuto costante.

A nessuno studente di geometria proiettiva verrebbe in mente di mutare solo in metà dell'enunciato di un teorema la parola « punto » in « piano », o viceversa! Eppure su un errore dello stesso genere sono basati i ben noti paradossi logici!

Non parrà strano che tutti i paradossi derivino da un grossolano errore di logica, se si rifletta che questo errore è dovuto non tanto agli autori dei paradossi stessi, quanto all'essere l'idea di *classe* logicamente mal definita e perciò ambigua.

Di questo si è ben accorto il Russell il quale, per evitare queste ambiguità, ha voluto fondare la logica sul concetto di *relazione*, portando così

[1] Pervenuta all'Accademia il 22 luglio 1914.

il suo simbolismo ad una complicazione enorme, ben lungi dalla splendida semplicità del simbolismo di Peano. Basta invece apportare una lieve modificazione a quest'ultimo, senz'alterarne menomamente la semplicità e l'eleganza, per poter evitare i paradossi.

Ma delle modificazioni relative alla scrittura simbolica mi occuperò altrove; qui voglio solo accennare a ciò che può interessare anche i non logici - matematici.

Dopo il Russell, si è occupato dei paradossi, facendone una critica minuziosa e profonda, B. Levi [1]. Egli, però, pur ricordando la indeterminazione e la costanza del significato delle idee primitive [2], giunge alla conclusione che « assegnato un qualsiasi procedimento univoco di elementazione, esistono aggregati cui il procedimento stesso non si applica » [3].

Questa affermazione spiega è vero i paradossi, ma rimane in ultima analisi un paradosso essa stessa, poichè sembra contrario all'intuizione che esistano classi a cui non si applichi il procedimento di elementazione, mentre sembra evidente che qualsiasi classe possa esser pensata come individuo. La negazione di questa possibilità è una proposizione oscura quanto i paradossi che si vogliono evitare, sebbene legittima.

2. Fra le idee primitive della logica, quella di *classe* (collezione, aggregato, insieme) sembra una delle più chiare e intuitive; senonchè non è stato mai osservato esplicitamente che il concetto intuitivo è di *classe di cose*. Non è vero che dalla considerazione di classi di particolari oggetti si giunga per astrazione al concetto di *classe*. Astraendo dalle proprietà particolari degli oggetti, si giunge alla più generale idea di *classe di cose qualunque*, ma l'idea di classe rimane sempre unita, anzi *presuppone sempre* l'idea delle cose che la costituiscono.

Questi oggetti coi quali formeremo la classe possono essere (anzi, finchè stiamo nel campo della pura logica, sono necessariamente) indeterminati; ma essi sono da ritenersi invariati in tutto il ragionamento, in omaggio alla regola generale ricordata al numero precedente.

In altri termini: *a base di ogni proposizione logica stanno gli oggetti coi quali si possono formare le classi che compaiono nella proposizione stessa, e in ogni relazione le classi non possono essere costituite che coi detti oggetti i quali sono da ritenersi dati prima di porre la relazione.*

È ben evidente che non è richiesto che questi oggetti siano effettivamente definiti in un modo qualsiasi; la loro interpretazione è in nostro arbitrio, soltanto non si potrà mai supporre che fra essi ve ne sia qualcuno

(1) Beppo Levi, *Antinomie logiche?* Ann. di matem. (3), 15 (1908), pp. 187-216.
(2) Loc. cit., pag. 190.
(3) Loc. cit., pag. 214.

definito dalla stessa proposizione che si considera. Poichè è evidente che un oggetto definito da una proposizione non si può supporre dato *prima* della proposizione stessa che lo definisce.

Si potrà obbiettare che in questo modo restringo arbitrariamente l'idea primitiva di classe. Ciò è vero, ma è sufficiente rispondere che il mio scopo è precisamente quello di mostrare che *con una conveniente determinazione dell'idea di classe si possono evitare le contraddizioni messe in evidenza dai noti paradossi.*

Questa ragione è già sufficiente a giustificare le mie restrizioni; e la loro necessità acquisterebbe un'evidenza assoluta, se potessi qui mostrare le basi che il concetto logico di classe e il ragionamento logico in generale hanno nell'intuizione spaziale. Ma non è questo il luogo opportuno per inoltrarsi in tali considerazioni e mostrare quanta luce possa portare nella logica matematica la critica kantiana, rettamente interpretata, che è invece tanto scaduta nell'opinione dei matematici!

3. Secondo la regola posta al numero precedente, una classe a considerata come individuo (la indico con a') non potrà mai essere un elemento di sè stessa nè della sua negazione (*non* a); poichè essa è costituita di certi oggetti dati prima della sua formazione e quindi fra essi non può esservi già la classe stessa considerata come individuo. E similmente la negazione di a, cioè la classe *non* a, dovendo esser pure costituita di oggetti preesistenti ad a, non può contenere neppur essa a'.

Colla nuova definizione di classe, dire che « x non è a » equivale a dire « x è *non* a » solo se x è un oggetto definito indipendentemente da a stesso.

Riassumendo: *se* a *è una classe di oggetti e* a' *è un oggetto definito mediante* a, *è errato tanto dire che* a' *è un elemento di* a, *quanto dire che* a' *è un elemento di non* a.

Questa proposizione viene a coincidere col « vicious-circle principle » di Russell [1]: « whatever involves *all* of a collection must not be one of the collection ». Tranne che per me non è un « principio », ma una conseguenza diretta della definizione di classe di oggetti.

Mediante questo teorema i paradossi vengono evitati, poichè essi sono basati tutti [2] su classi che contengono sè stesse o una loro funzione. Per la dimostrazione di questo, non ho che da rimandare alle note ampie critiche di Russell nei *Principles of mathematics* o nei *Principia mathematica* [3].

[1] A. N. Whitehead and B. Russell, *Principia mathematica*, Cambridge, 1910, tom. I, pag. 40.

[2] Ad eccezione di quello di Richard che è puramente un giuoco su parole di significato incerto.

[3] Loc. cit., tom. I, cap. II.

4. Per dare un esempio, esaminerò il paradosso di Russell che è il più breve.

Sia w l'insieme delle classi che non contengono sè stesse come elemento. Se si suppone che w sia un elemento di sè stessa, per la definizione di w risulta che essa sarà una classe che non contiene sè stessa come elemento. Se invece si suppone che w non appartenga (come elemento) a sè stessa, se ne deduce che w non è una classe che non appartiene a sè stessa.

In un caso e nell'altro, la conclusione contraddice all'ipotesi.

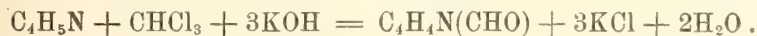
Nel primo caso ciò è naturale, perchè l'ipotesi che w appartenga a sè stessa è assurda per il teorema del n. 3.

Nel secondo caso l'assurdo scompare se si parla di classi di cose, poichè allora w resta definita come la *classe delle classi di oggetti* che non appartengono a sè stesse. E dall'ipotesi « w non è un elemento di w » si dedurrà « w non è una *classe di oggetti* che non appartiene a sè stessa »: ciò che è ben naturale, poichè w era una classe di classi di oggetti e quindi non può essere una classe di oggetti.

Chimica. — *Sopra la preparazione della pirrolaldeide* [1]. Nota preliminare di L. Alessandri, presentata dal Socio A. Angeli [2].

Avendo riguardo all'importanza ed allo sviluppo degli studî sui derivati del pirrolo, per suggerimento del prof. Angeli ho eseguito delle esperienze preliminari per accertare se due reazioni, che avevano grande probabilità di riuscita, avessero dato modo di pervenire, anche con buoni rendimenti, alla così detta aldeide α-pirrolica.

È noto infatti come E. Bamberger [3] ottenne per primo questo interessante derivato pirrolico preparandolo per azione della potassa e del cloroformio sul pirrolo; ma, a detta dell'autore stesso, il procedimento è oltremodo laborioso ed il rendimento assai scarso: il 12,7 % circa della quantità che dovrebbe formarsi secondo l'equazione che trascrivo dalla sua Nota:

$$C_4H_5N + CHCl_3 + 3KOH = C_4H_4N(CHO) + 3KCl + 2H_2O\,.$$

Un altro modo di preparazione venne successivamente indicato ed applicato agli indòli da A. Angeli [4], e consiste nell'azione di un formiato alchi-

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di Studî superiori di Firenze.

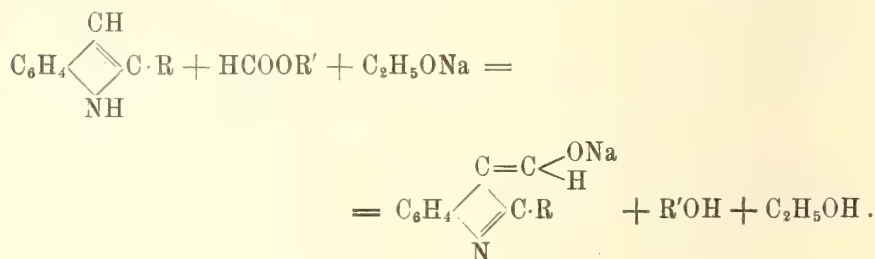
[2] Pervenuta all'Accademia il 26 luglio 1914.

[3] E. Bamberger e G. Djierdijan, Berl. Ber. *33* (1900) pag. 536.

[4] A. Angeli e G. Marchetti, Questi Rendiconti, vol. XVI (1907), 1° sem., pag. 381; e dei medesimi autori, ibidem, vol. XVI (1907), 2° sem., pag. 790.

lico sopra l'indolo in presenza di etilato sodico: la reazione, che procede nettamente, con buon rendimento per l'α-metilindolo e si riservò allora di estendere anche al pirrolo, si può rappresentare schematicamente con l'uguaglianza:

$$C_6H_4 \langle \overset{CH}{\underset{NH}{\diamond}} \rangle C\cdot R + HCOOR' + C_2H_5ONa =$$

$$= C_6H_4 \langle \overset{C=C<^{ONa}_{H}}{\underset{N}{\diamond}} \rangle C\cdot R \quad + R'OH + C_2H_5OH\,.$$

In essa l'aldeide è segnata con lo schema corrispondente alla forma di sale sodico del composto ossimetilenico tautomero: forma, sotto la quale del resto si ottiene in realtà la sostanza, ed alla quale corrispondono veramente le sue proprietà e reazioni (1). Ora è appunto questo modo di formazione che ho sperimentato prima, per studiarne l'applicabilità al caso particolare del pirrolo, impiegando per ora sodio metallico.

Azione del formiato di amile sul pirrolo in presenza di sodio.

A gr. 6,7 (1 mol.) di pirrolo frescamente distillato e diluito con etere solforico assoluto, uniti a gr. 2,3 (1 at.) di sodio in fili sottili, aggiunsi a poco a poco, agitando e raffreddando con ghiaccio, gr. 12 (1 mol.) di formiato d'isoamile e lasciai infine a sè, chiudendo il recipiente con tubo a potassa e mantenendolo alcune ore raffreddato con ghiaccio. Dopo due giorni, nei quali la boccia venne tenuta immersa in una capsula d'acqua, a temperatura ordinaria, il sodio era scomparso: venne allora decantata la soluzione eterea dal sale formatosi; questo venne lavato con etere per decantazione e quindi rapidamente asciugato alla pompa e lavato di nuovo con un poco di etere: secco, pesava gr. 1,5.

Alla soluzione eterea decantata venne aggiunto l'etere di lavaggio ed ancora del medesimo solvente in eccesso: precipitarono così fiocchi del sale, che, separato dopo qualche tempo e lavato come il precedente, pesava gr 1,5.

Il rendimento in sale fu così del 25 % rispetto al calcolato secondo l'equazione di formazione.

(1) Cfr. luoghi citati (questi Rendiconti, vol. XVI (1907), 1° sem., pag, 381, e vol. XVI (1907), 2° sem., pag. 790) ed A. Angeli e G. Marchetti, questi Rendiconti, vol. XVII (1908), 2° sem., pag. 360; A. Angeli e V. Castellana, ibidem, vol. XVIII (1909), 1° sem., pag. 221.

Questo sale sodico, che si presenta come una polvere quasi del tutto incolora, venne bagnato con acqua e sottoposto ad una corrente di anidride carbonica fino a saturazione. Si separò in tal modo un olio giallo-bruno, che, dopo avere introdotto nel liquido solfato sodico anidro in modo da ridurre il tutto ad una polvere asciutta, venne estratto con etere solforico, lavando ripetutamente la massa fino ad esaurimento ed impiegando, per far ciò, sempre il medesimo solvente via via recuperato per distillazione, giacchè l'aldeide è assai volatile.

Evaporando infine la soluzione eterea, rimase un residuo oleoso, rossiccio, che raffreddato e toccato con un cristallino di α-pirrolaldeide si rapprendeva lentamente in una massa cristallina semisolida: bollendolo con etere di petrolio si sciolse quasi completamente (meno un lieve residuo bruno, amorfo, che venne separato per decantazione) e, concentrando poi la soluzione, ottenni per raffreddamento aghetti bene sviluppati, splendenti, quasi incolori. Questi, purificati ancora dallo stesso solvente, fusero fra 46° e 47° e, seccati per qualche tempo all'aria e su acido solforico, fornirono i seguenti resultati analitici:

Gr. 0,1298 di sostanza dettero cc. 16,9 di azoto a 24° e 752 mm.
In cento parti:

	Trovato	Calcolato per C_5H_5NO
N	14,81	14,74

Avevo già in precedenza trovato che, trattando un piccolo campione di aldeide pirrolica, preparata secondo Bamberger, con soluzione acquosa d'idrazina (solfato d'idrazina e lieve eccesso d'alcali caustico dil.), si otteneva prontamente un precipitato cristallino giallo, quasi insolubile in acqua a freddo ed assai poco solubile a freddo in benzolo, un po' più a caldo: purificato da quest'ultimo solvente si presenta in aghetti sottili gialli, che fondono verso 170° con lieve decomposizione. Questo derivato si presta molto bene a caratterizzare l'aldeide pirrolica: esso è costituito dall'azina dell'aldeide, come risultò con sicurezza dalla seguente esperienza.

Una piccola quantità dell'aldeide pirrolica da me preparata, sciolta in acqua, venne trattata con soluzione di idrazina e, dopo averla scaldata un po' a b. m., venne lasciata a sè qualche tempo. Il prodotto, che si separò con tutti i caratteri di quello sopra descritto, venne asciugato alla pompa, lavato con acqua e, una volta secco, purificato da benzolo: cristallizzò in aghetti minuti, gialli, che, rapidamente scaldati, fusero a 170° con lieve decomposizione; seccati ad 85°-90°, vennero sottoposti all'analisi.

Gr. 0,0483 di sostanza dettero cc. 13.25 di azoto a 27° e 744 mm.
In cento parti:

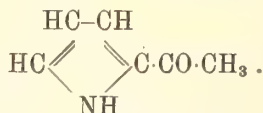
Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{10}N_4$
30,55	30,10

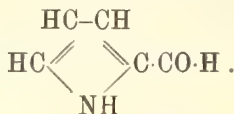
La sostanza analizzata, in mescolanza col prodotto preparato nella stessa maniera dall'aldeide di Bamberger, fuse ancora a 170° senza rammollire, confermando così l'identità loro e dei due prodotti aldeidici.

Questo nuovo derivato mi servì bene a riscontrare che nella soluzione eterea, da cui avevo separato il sale sodico, era rimasta ancora una certa quantità di esso, in soluzione.

Cacciato infatti l'etere, il residuo venne trattato con l'idrazina in lieve eccesso e, dopo aver separati, distillando in corrente di vapore, il pirrolo inalterato e l'alcool amilico, fornì un residuo cristallino bruno, costituito in buona parte dall'azina sopra descritta. Il rendimento della reazione in aldeide supera dunque in realtà quello corrispondente al soprasegnato pel sale sodico: ulteriori esperienze mostreranno se convenga impiegare il formiato d'un altro alcool, che disciolga meno il sale sodico, o altrimenti perfezionare il metodo di preparazione.

Ultimamente W. Tschelinzew ed A. Terentjew comunicarono alla Società di Scienze naturali di Mosca [1] che, facendo reagire eteri alchilici dell'acido acetico e di alcuni omologhi sopra lo joduro di pirrol-magnesio, si perviene a chetoni nei quali al radicale pirrolico è unito il radicale acido dell'etere impiegato: per esempio, nel caso della reazione fra acetato di etile e joduro di pirrol-magnesio si ottiene il pirril-metil-chetone:

```
     HC–CH
   HC⁄⁄   ⟍⟍C·CO·CH₃ .
     ⟍   ⁄
      NH
```

Era da aspettarsi che, impiegando invece un formiato alchilico, la reazione dovesse condurre appunto alla aldeide α-pirrolica:

```
     HC–CH
   HC⁄⁄   ⟍⟍C·CO·H .
     ⟍   ⁄
      NH
```

La seguente esperienza preliminare corrispose pienamente a tale attesa.

Azione del formiato d'amile sullo joduro di pirrol-magnesio.

Preparai lo joduro di pirrol-magnesio facendo gocciolare il pirrolo (1 mol.), diluito due volte il suo volume con etere secco, sullo joduro di etil-magnesio (1 mol.) pure sciolto in etere, agitando in ghiaccio e tenendo il recipiente collegato ad un refrigerante a ricadere. Lasciai un po' a sè in ghiaccio, ed infine scaldai qualche momento a b. m. per completar la reazione, cioè fino a cessazione dello sviluppo gassoso.

[1] Chemiker Zeitung, Jahrgang XXXVIII (1914), pag. 824.

Allora, raffreddando nuovamente con ghiaccio, aggiunsi a poco a poco alla mescolanza il peso equimolecolare di formiato d' isoamile, lasciai a sè a freddo per qualche tempo ed infine bollii a ricadere per 2 ore circa. Per l'aggiunta del formiato il color del liquido passò dal verdastro scuro al bruno carico.

Un piccolo saggio del liquido venne a questo punto trattato con ghiaccio, poi scaldato per cacciar l'etere e decomporre completamente il composto metallo-organico, ripreso a caldo con poche goccie d'acido acetico diluito e filtrato per carta bagnata: la soluzione così ottenuta con l' idrazina fornì il composto caratteristico per l'aldeide pirrolica, sopradescritto.

Trattai quindi tutta la soluzione eterea col ghiaccio, il quale determinò la separazione di una massa buona pastosa, e lasciai il tutto a sè per molte ore. Aggiunsi poi soda caustica in leggero eccesso al liquido e vi feci passare una corrente di vapore: distillarono così l'etere, il pirrolo inalterato e l'alcool amilico, ma insieme anche, in special modo nelle ultime porzioni d'acqua, aldeide pirrolica, che mi fu facile di riconoscere mediante l'azina. Potei estrarre la porzione di aldeide contenuta nel liquido acquoso, separato dagli altri distillati, saturandolo con solfato ammonico e sbattendolo due volte con etere, dopo di che non reagì più con l' idrazina. L'etere, evaporato poi a b. m., dette un residuo oleoso, costituito in massima parte da pirrolaldeide.

Quanto alla soluzione rimasta indietro dalla distillazione in corrente di vapore, essa venne separata alla pompa dalla massa bruna sospesa, che venne spremuta bene e lavata con un po' d'acqua, e consisteva quasi totalmente di sostanza inorganica. Il filtrato, riunito all'acqua di lavaggio, venne saturato con anidride carbonica e successivamente con solfato ammonico ed estratto con etere. Anche questa soluzione eterea, distillando il solvente, lasciò un residuo oleoso costituito in massima parte da aldeide pirrolica e venne riunito, per l'ulteriore purificazione, all'altro ottenuto in precedenza. Riprendendoli entrambi con etere solforico e separando per filtrazione la soluzione eterea da alquanti fiocchetti bruni indisciolti, per evaporazione del solvente ebbi il solito residuo oleoso giallo-rossiccio che, lasciato a sè a temperatura ordinaria, dava soltanto pochi cristalli ed a punto di fusione assai alto: ripresi allora con etere di petrolio a lieve calore, trascurando il piccolo residuo bruno indisciolto, che separai per decantazione. Concentrando la soluzione a piccolo volume e raffreddandola con ghiaccio (a cagione della temperatura piuttosto elevata della stanza di lavoro), ottenni cristalli aghiformi, ben sviluppati, quasi incolori, che, purificati dal medesimo solvente, fusero nettamente a 46°. La mescolanza di essi con l'α-pirrolaldeide, preparata secondo Bamberger, fuse alla medesima temperatura senza rammollire.

Allo scopo di anche meglio assicurarmi dell' identità del mio prodotto con l'α-pirrolaldeide medesima, preparai da esso il fenilidrazone, che, purificato da ligroina, fuse a 140°; l'ossima, che, purificata da benzolo, fuse a

164°-165° (immergendola in bagno di ac. solforico a 140°) e finalmente l'azina, che, purificata da benzolo e rapidamente scaldata, fuse fra 169° e 170° con lieve decomposizione: le altre proprietà di tutti questi prodotti coincidevano con quelle descritte per i derivati dell'α-pirrolaldeide [1].

Avendo operato su piccole quantità di prodotti, in questa esperienza non ho determinato il rendimento in aldeide, ma posso ugualmente affermare che essa si forma in notevole quantità: di maniera che il metodo, convenientemente perfezionato per quel che riguarda l'estrazione dell'aldeide servirà bene a prepararla in modo facile e spedito.

Accennerò infine che il prof. A. Angeli mi ha comunicato di aver fatto reagire anche il nitrato di etile sul medesimo joduro di pirrol-magnesio, e di aver ottenuto un prodotto che negli alcali si scioglie con colorazione gialla, probabilmente costituito da nitropirrolo.

Chimica. — *Sul prodotto di isomerizzazione del carvone alla luce. Carvoncanfora* [2]. Nota di E. Sernagiotto, presentata dal Socio G. Ciamician [3].

Ciamician e Silber [4] trovarono che il carvone, esposto alla luce in soluzione idroalcoolica, si isomerizza in un composto saturo, di proprietà organolettiche molto simili a quelle della canfora; e mi incaricarono di determinare la costituzione di questa nuova sostanza, di cui avevano già constatato la formula greggia, la natura chetonica e le principali proprietà fisiche e chimiche.

Espongo qui i risultati finora ottenuti.

L'elaborazione del prodotto, che chiamerò carvocanfora, venne fatta col metodo indicato dai detti autori, salvo qualche variazione. Il carvone, proveniente dalla ditta Schimmel e Co., venne esposto alla luce, in tubi sottili, dal dicembre 1908 al novembre 1909, in soluzione della seguente composizione: carvone gr. 1926; alcool cc. 3852; acqua cc. 1925. Il liquido, privo di colore, ingiallisce e si fa più spesso in breve tempo. Per separare il prodotto canfoide, il contenuto dei tubi viene diluito con egual volume di acqua. Si separa così un liquido più denso dell'acqua, che si distilla col vapore; passa un olio, gr. 749, mentre nel pallone resta molta resina (gr. 1167). Per eliminare il carvone inalterato, lo si tratta col bisolfito, secondo Labbè, scaldando a ricadere per 2-3 ore, per ogni operazione, gr. 25 di olio, gr. 35

(1) Cfr. questa medesima Nota e luogo citato, Berl. Ber. *33* (1900), pag. 536.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale di Bologna.

(3) Pervenuta all'Accademia il 25 luglio 1914.

(4) Questi Rendiconti, vol. XVII, 1° sem., (1908) pag. 581; e Berichte, vol. XXXXI, (1908) pag. 1931.

di bisolfito sodico e cc. 100 di acqua. Il prodotto di tutte le operazioni, estratto ripetutamente con etere, dà gr. 342 di olio, misto a cristalli, che viene raffreddato con ghiaccio e filtrato alla pompa. Si ebbe così una massa cristallina la quale, premuta fra carta, pesava gr. 59.6. Per isolare dal filtrato la canfora che ancora in esso si contiene disciolta, e che, a differenza dell'olio che l'accompagna, è stabile al permanganato, si tratta con questo ossidante, a freddo, tutta la massa. A questo scopo, si sospendono gr. 15 di olio in 500 cc. di acqua ghiacciata e, raffreddando continuamente, si fa gocciolare nel liquido, mantenuto in forte agitazione, una soluzione di permanganato potassico al 2 %, fino a che il liquido si colora stabilmente in roseo, indi, dopo aver sciolto con anidride solforosa il biossido di manganese formatosi, si distilla in corrente di vapore. Si ottiene così la canfora in massa bianca, cristallina, mista ad un poco di olio che si separa alla pompa e si tratta nuovamente con permanganato.

In complesso, da gr. 1926 di carvone si ebbero gr. 238 di canfora, gr. 1167 di resina e gr. 521 di carvone inalterato. La resa in prodotto canfoide fu del 12.3 %.

Come già trovarono Ciamician e Silber, questo isomero del carvone bolle a 206°.5 e fonde a 100°. È stabile al permanganato a freddo, e non assorbe idrogeno in presenza di nero di palladio; esposto ai vapori di bromo, dopo qualche minuto fonde, svolgendo grande quantità di acido bromidrico e dando un olio giallo che non cristallizza.

Prodotti di ossidazione.

I tentativi fatti per ottenere dalla carvoncanfora un acido bibasico, mediante l'ossidazione con acido nitrico, nelle condizioni in cui la canfora dà l'acido canforico, non dettero buon esito, perchè non si ottenne se non acido ossalico ed una piccola quantità di olio. Si ebbero migliori risultati ossidandola con permanganato. A tale scopo, si mettono a ricadere gr. 10 di carvoncanfora con gr. 28.5 di permanganato potassico e gr. 2 di idrato di potassa, sciolti in 1.5 litri di acqua, scaldando a b. m. fino a scomparsa del colore della soluzione; poi si distilla in corrente di vapore la canfora non ossidata (gr. 3), e si filtra.

Il residuo, concentrato a piccolo volume, viene acidificato con acido solforico ed esaurito con etere, ottenendo così gr. 7.5 di una massa cristallina. Questa viene estratta a caldo con etere di petrolio, in cui si scioglie parzialmente. Dalla soluzione petrolica si ottiene un prodotto cristallino, solubile nei solventi ordinarii, da cui cristallizza in laminette triangolari. Purificato dall'acqua, fonde, senza scomporsi, a 174°.

È un *acido bibasico* della formula $C_{10}H_{14}O_4$, che dà un sale argentico microcristallino.

Analisi :

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{14}O_4$
C	60.53	60.6
H	7.04	7.1

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{12}O_4Ag_2$
Ag	57.07	52.42

La parte non solubile nell'etere di petrolio, cristallizza dall'acqua in lunghi aghi, che si sfioriscono nell'essiccatore e fondono verso 100° nell'acqua di cristallizzazione: eliminata la quale, risolidificano, fondendo a 196°. Si può avere dal benzolo in prismi anidri, fondenti pure a 196°.

Il prof. Giovanni Boeris, che li misurò e che mi comunicò gentilmente i risultati, trova :

Sistema cristallino: rombico; classe: bisfenoidale.

$$a:b:c = 0.5697:1:0.9030.$$

Forme osservate:

(110) (101) (011) (021) (111) (010) (001)

Angoli	Mis.	Calc.
(110):(010)	60°.20′	—
(011):(001)	42°.5′	—
(021):(010)	28°.56′	28°.58′

È un *acido chetonico*, monobasico, della formola $C_9H_{12}O_3$.

Analisi :

	Trovato	Calcolato per $C_9H_{12}O_3$
C	64.17	64.3
H	7.04	7.1

Esso dà un *fenilidrazone*, che cristallizza dal benzolo in lamine lucenti, della composizione $C_9H_{12}O_2 . N_2H — C_6H_5$, e che fonde a 176°.

Analisi :

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{18}O_2N_2$
N	10.97	10.80

Dà inoltre un'ossima della formula $C_9H_{12}O_2NOH$, che cristallizza dall'acqua in aghi fusibili a 167°.

Analisi :

	Trovato	Calcolato per $C_9H_{13}O_3N$
N	7.62	7.6

Il rapporto fra la composizione dell'acido bibasico e quella dell'acido chetonico è tale da far ritenere che il secondo sia un prodotto di ulteriore ossidazione del primo. Infatti si può ottenere l'acido chetonico dal bibasico per ossidazione col permanganato.

A tale scopo si sciolsero gr. 2 dell'acido bibasico in 50 cc. di acqua, resa alcalina con 2 gr. di idrato potassico, aggiungendo poi gr. 2.10 di

permanganato potassico (corrispondente a 2 atomi di ossigeno) in 50 cc. di acqua, scaldando a b. m. fino a scolorazione del permanganato. Dal liquido, filtrato a caldo dagli ossidi manganici ed acidificato con acido solforico, viene estratto con etere l'acido chetonico (gr. 1.7).

Ogni tentativo fatto per ottenere dall' acido chetonico un derivato di ulteriore ossidazione che ne chiarisse la struttura, fu finora vano, perchè l'acido resta in parte inalterato ed in parte si ossida completamente, dando solo piccole quantità di sostanze oleose, che non cristallizzano.

Isomerizzazione della carvoncanfora.

Non essendo i risultati ottenuti coll'ossidazione della carvoncanfora, sufficienti per chiarirne la costituzione, tentai di ottenerne un isomero non saturo, dal quale fosse possibile di derivare qualche prodotto conosciuto. Ricorsi alla azione dell'acido solforico in soluzione alcoolica, che compie, in casi analoghi, l'apertura dei nuclei secondarii nei chetoni policiclici e determina in questi la formazione di doppî legami, come, ad esempio, nel caso del carvone e del carvopinone, che si trasformano rispettivamente in carvenone ed in carvone.

A tale scopo, sciolsi gr. 5 di carvoncanfora in 15 cc. di alcool, aggiungendo alla soluzione 7 cc. di acido solforico concentrato, lasciando a sè il liquido per 15 giorni, trascorsi i quali, per distillazione col vapore, ottenni un olio, di odore differente dal prodotto primitivo, che non cristallizza neppure nell'anidride carbonica solida e che distilla fra 214° e 228°.

La frazione maggiore passa a 222°-224° ed è costituita da un *isomero della carvoncanfora*.

Analisi :

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{14}O$
C	79.88	80.00
H	9.22	9.33

Questo isomero più non è stabile al permanganato, ma conserva ancora proprietà chetoniche; infatti dà un'*ossima* della composizione $C_{10}H_{14}NOH$ e che, purificata dall'etere petrolico, fonde a 167°.

Analisi :

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{15}ON$
N	8.71	8.5

Esso dà pure un *semicarbazone*, della formula $C_{10}H_{14}N_2H . CO . NH_2$ che cristallizza dall'alcool metilico in lunghi aghi fondenti a 209°.

Analisi :

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{17}N_3O$
N	20.49	20.3

Questo interessante isomero, che chiamerò *isocarvoncanfora*, non corrisponde a nessuno dei chetoni conosciuti. Ho studiato anzitutto il suo contegno nell'ossidazione, trattando a freddo 5 gr. del composto con una solu-

zione di 15 gr. di permanganato di potassio in mezzo litro d'acqua. Il prodotto, liberato dal chetone inalterato, viene filtrato e, dopo acidificazione, distillato in corrente di vapore. La parte volatile odora di acido butirrico e contiene notevoli quantità di acido formico. Il residuo della distillazione si esaurisce con etere, il quale estrae un olio giallo misto ad acido ossalico che viene separato bollendolo con carbonato calcico, filtrando il liquido ed acidificandolo il filtrato, dal quale, con etere, si riprende la parte oleosa. Questa viene purificata distillandola a pressione ridotta; la frazione maggiore passa, a 16 mm., a 137°. Ne preparai il fenilidrazone, il quale cristallizza dall'acqua in aghi fondenti a 107°, ed ha la composizione del *fenilidrazone dell'acido levulinico*, per cui è dato il punto di fusione a 108°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{14}O_2N_2$
N	13.65	13.59

Diidroisocarvoncanfora. Per determinare il numero dei doppî legami esistenti nell'isocarvoncanfora, ricorsi all'idrogenazione in presenza di nero di palladio. A tale scopo, 1 gr. del prodotto, sciolto in 15 cc. di alcool, venne sottoposto all'azione dell'idrogeno, a $^1/_2$ atmosfera, in presenta di gr. 0.5 di nero di palladio. In tali condizioni vennero assorbiti cc. 130 di idrogeno (calcolato, per un doppio legame, cc. 147). Per distillazione dell'alcool ottenni un olio giallognolo, di odore analogo a quello del fencone, che passa per la massima parte a 224°, ed ha la composizione $C_{10}H_{16}O$.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{16}O$
C	78.90	79.0
H	10.62	10.4

Resiste bene al permanganato a freddo, ed ha proprietà chetoniche; infatti dà un'ossima liquida da cui preparai il benzoilderivato, della formola $C_{10}H_{16}ON - COC_6H_5$, che, purificato dall'alcool, fonde a 133°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{21}O_2N$
N	5.3	5.2

Ossidando a caldo gr. 5 della diidroisocarvoncanfora con 15 grammi di permanganato sciolti in 500 di acqua, si ottiene un olio che distilla in gran parte a 149° alla pressione di 22 mm. e dà il fenilidrazone dell'*acido levulinico*, fondente a 108°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{14}O_2N_2$
N	13.73	13.59

Carvonborneolo. L'alcool della carvoncanfora.

Ho preparato l'alcool corrispondente alla carvoncanfora, riducendo questa con sodio in soluzione alcoolica.

Distillando il prodotto della reazione col vapore, ottenni un olio che solidifica in parte già nel refrigerante e che passa fra 210° e 220°. La frazione maggiore bolle a 214°; è solida e cristallizza dall'etere di petrolio in lunghi aghi che fondono a 135°. Esso ha la composizione $C_{10}H_{16}O$.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{16}O$
C	78.79	79.0
H	10.68	10.4

L'alcool è stabile al permanganato; ha odore borneolico e dà il benzoato e l'etere metilico, che sono liquidi.

Per vedere se per ossidazione esso ridasse la carvoncanfora, ne trattai gr. 1.5 con la quantità di miscuglio di Beckmann corrispondente ad 1 atomo di ossigeno.

Il prodotto della reazione, distillato in corrente di vapore, è un olio che si rapprende parzialmente in massa cristallina.

La parte solida, separata alla pompa dall'olio che l'accompagna, dà un semicarbazone che fonde a 239°, identico a quello della carvoncanfora. Dalla parte oleosa si ha invece un semicarbazone, il cui punto di fusione, 209°, coincide con quello dell'analogo derivato della isocarvoncanfora.

Quest'ultima si origina evidentemente dalla carvoncanfora per azione dell'acido solforico adoperato nell'ossidazione dell'alcool.

I risultati ora esposti permetterebbero di trarre varie conclusioni relative alla costituzione della carvoncanfora; ma preferisco trattare del difficile argomento dopo aver completato le mie ricerche.

Petrografia. — *Rocce vulcaniche della Sardegna centro-occidentale: Andesite di Bosa* [1]. Nota di Aurelio Serra, presentata dal Socio Strüver.

Lungo le rive del Temo, a qualche chilometro dalla cittadina di Bosa, è dato seguire una roccia di colore grigio cupo, quasi nero, di aspetto doleritico, dura, di facile frattura, con evidenti cristalli di *feldspato* di colore bianchiccio e di *augite* di colore bruno ed opachi. Il monte Mele è costituito da una roccia di tal natura e lascia riconoscere sia alla base che alla sommità distinta la struttura prismatica. Evidentemente è questa la roccia per cui il La Marmora [2] si mostrò alquanto perplesso a classificare fra le trachiti antiche o a darle posto fra le lave feldspatiche posteriori al miocene. Per tale ragione riesce di particolare interesse e dopo un maturo esame sarà possibile darle il dovuto posto nella classificazione litologica. Al microscopio

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

[2] *Voyage en Sardaigne par Albert La Marmora.* Déscription géologique.

rivela una massa fondamentale vetrosa abbastanza abbondante in cui spiccano interclusi *feldspatici* che spesso raggiungono notevoli dimensioni. Si estinguono dai 40 ai 45 gradi: frequenti i geminati secondo la legge dell'albide e del periclino. In genere sono assai ben conservati e mostrano il fenomeno delle zone concentriche con visibili proprietà ottiche: a nicol incrociati presentano quattro posizioni di uguale intensità luminosa in una intera rotazione.

Gli interclusi feldspatici di frequente hanno inclusioni vitree disposte regolarmente attorno al cristallo e talora mostrano fenomeni pseudomorfici. Fra gli elementi colorati solo accessoriamente si ha l'*olivina*; spesso si nota invece l'*augite* caratterizzata dall'aspetto delle sezioni, dalla sfaldatura, dall'estinzione: contorno delle sezioni più spesso ottagonale, tracce di sfaldatura incrociantesi con angoli di 87-88°; angolo di estinzione attorno ai 37 gradi. Debole pleocroismo. Notansi geminati secondo (100). Angolo c c = 39°, in certi cristalli l'estinzione è minore.

La *magnetite* si ha in ottaedri ed in masse senza contorno poliedrico: talora questo minerale si mostra pleocroico con colore variabile dall'azzurro acciaio al bruno, con birifrazione e rifrazione assai forti, ciò è dovuto ad un prodotto di neoformazione della *magnetite titanifera*.

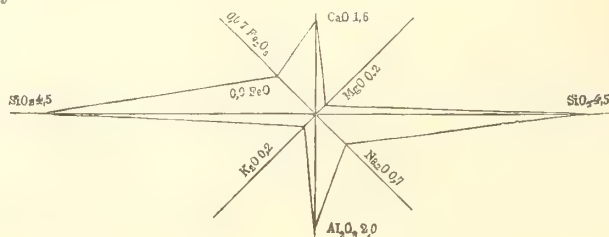
Nella massa fondamentale talvolta si rendono visibili microliti *feldspatiche* e di *magnetite*.

Nella regione Pedra Cannigia la roccia assume una struttura iolopilitica molto distinta; la base vetrosa è meno abbondante, per contro si ha un maggiore sviluppo dei microliti di *augite* che talora si insinuano negli interclusi *feldspatici*: fra questi si notano spesso geminati doppî, fra i microliti della massa fondamentale geminati secondo la legge dell'albite e del periclino.

Si estinguono attorno ai 35 gradi. La *magnetite* si ha variamente sparsa nel magma: in genere si può ritenere che l'associazione mineralogica è in tutto simile a quella di Monte Mele, all' infuori delle differenziazioni rilevate.

Riporto la notazione ottenuta per quest'ultima roccia secondo il metodo di Loewinson-Lessing, riservandomi di far conoscere l'analisi chimica a maggiori dettagli in una successiva Memoria:

$$\alpha = 1,87 \; ; \; \beta = 61,26$$
$$4,5 \; SiO_2 \, . \, R_2O_3 \, . \, 1,7 \; RO$$
$$R_2O : RO = 1 : 3 \, .$$

Mettiamo pure in evidenza la composizione col diagramma Brögger-Michel-Levy:

I risultati ottenuti rispondono a quelli di una *pura andesite*. Loewinson-Lessing dà per le andesiti la seguente formola:

$$5{,}2\,SiO_2 \,.\, R_2O_3 \,.\, 1{,}7\,RO$$
$$R_2O : RO = 1 : 2{,}8$$
$$\alpha = 2{,}20 \;.\; \beta = 50\,,$$

valori che molto si accostano a quelli da noi riscontrati.

Questa roccia presenta una certa analogia con quelle raccolte dal Millosevich [1] a Val Barca ed a Pala Manterdda e da noi [2] a contrada Fenosu e s' Adde da s' Ulmu. Si può dire che si differenziano per la quantità degli elementi; infatti queste mostrano un carattere più basico ed occupano una posizione intermedia fra le andesiti ed i basalti per quanto riguarda la composizione chimica.

Il coefficiente α nella roccia di monte Mele è più elevato, per contro il numero delle molecole di basi sopra 100 di SiO_2 è invece minore.

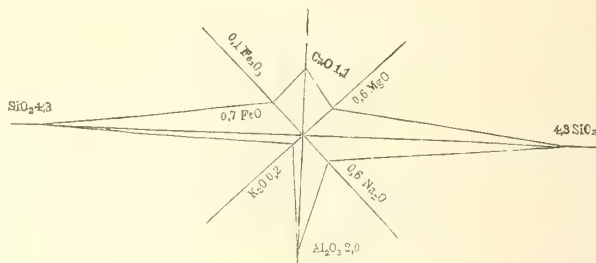
Le basi di tipo R_2O ed RO e quelle di tipo R_2O_3 dimostrano una certa rispondenza che si accorda con la costituzione mineralogica: in entrambe si nota una massa fondamentale in parte vitrea, in parte microlitica in cui hanno speciale risalto i cristalli di origine intratellurica dati da interclusi di *labrador* e di *augite*. In entrambe solo come elemento accessorio si ha l'*olivina*. Distintamente si rileva quindi l'analogia che intercede fra le due rocce, e quantunque l'emissione delle rispettive colate risalga a diversa epoca, essendo le une anteriori al miocene, le altre posteriori, tuttavia dobbiamo ritenere che alla loro formazione abbiano concorso le stesse condizioni fisiche. Per quanto riguarda l'età e la composizione mineralogica le rocce in istudio si devono ritenere collegate ai basalti andesitici di tipo acido, e senza dubbio rappresentano una eruzione anteriore che subì un consolidamento più rapido, data la natura della base vitrea abbastanza abbondante; carattere questo che la differenzia notevolmente essendo questa nei basalti molto scarsa e non sempre palese; oltre a ciò nei basalti notiamo sempre l'*olivina* come elemento essenziale, mentre in queste è dato riscontrarla solo accessoriamente.

La formola media dei basalti andesitici di tipo acido

$$\alpha = 1{,}8 \;;\; \beta = 61$$
$$1{,}7\,RO \,.\, R_2O_3 \,.\, 4{,}29\,SiO_2$$
$$R_2O : RO = 1 : 2{,}5\,,$$

(1) F. Millosevich, *Studî sulle rocce vulcaniche di Sardegna: Le rocce vulcaniche di Uri, Olnedo, Ittiri, Putifigari e delle regioni adiacenti*. Reale Accademia dei Lincei, an. 1911.

(2) Serra, *Ricerche su rocce eruttive basiche della Sardegna settentrionale*. Reale Acc. dei Lincei, 1908.

accenna ad una maggiore basicità; basicità che pur si rileva dal seguente diagramma:

Fisiologia vegetale. — *Sull'assorbimento artificiale di liquidi nelle piante per mezzo delle parti aeree* (1). Nota di C. Acqua, presentata dal Socio R. Pirotta (2).

Allorquando, per determinate esperienze di fisiologia, si vuol provocare l'assorbimento di speciali sostanze solute da parte delle piante, si suol ricorrere ai consueti metodi che possono riassumersi come appresso. Si coltiva l'intera pianta in soluzione nutritizia, o completa o incompleta o con l'aggiunta di altre sostanze, che non fanno parte di quelle che normalmente hanno valore per la nutrizione, ma delle quali si vuole studiare l'azione; ovvero si fa sviluppare la pianta in un mezzo inerte, come ad esempio polvere di vetro, aggiungendo le diverse soluzioni. In questi casi l'assorbimento può dirsi artificiale fino ad un certo punto; artificiale, perchè tale è il complesso delle condizioni nelle quali la pianta vive, ma il meccanismo dell'assorbimento avviene nella sua parte essenziale in via ordinaria, cioè a dire per mezzo del sistema radicale. Ma questo sistema, il cui ufficio predominante è quello di facilitare l'assorbimento delle sostanze solute dal terreno e di contribuire anche all'elevazione nelle parti superiori per mezzo della pressione radicale, ha indubbiamente anche altre proprietà specifiche, tra cui molto probabilmente quelle di operare una separazione degli ioni a opposta carica elettrica, e di facilitare quindi la dissociazione elettrolitica delle soluzioni saline assorbite, come tendono a dimostrare i miei studî compiuti in questi ultimi anni. Può dunque interessare al fisiologo di provocare l'assorbimento di talune sostanze, a prescindere dal sistema radicale. Passiamo così ad un secondo metodo, assai semplice, che consiste nel tagliare nettamente e sotto la soluzione un ramo della pianta che si vuol sottoporre all'esperienza, e provocare così l'assorbimento diretto. Ma con questo metodo, che è il più usato, si producono alterazioni gravissime, sia provenienti dal trauma in se stesso, sia dal fatto che il ramo tagliato resta privo di un organo essenziale, cioè della radice.

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto botanico di Roma.

(2) Pervenuta all'Accademia il 28 luglio 1914.

Un terzo metodo fu anche adoperato recentemente da qualche sperimentatore, e consiste nello scavare una cella nel fusto di piante, introducendovi delle sostanze, delle quali si vuol provocare l'assorbimento. Ma senza entrare nell'esame dei casi particolari nei quali fu usato, certo è che questo metodo non può ritenersi consigliabile dal punto di vista fisiologico generale. Qualche altro tentativo di provocare l'assorbimento per mezzo di parti aeree si riscontra raramente o vagamente accennato nella letteratura, senza che però su di esso sia stato compiuto uno studio metodico atto a rivelarne il valore.

Io mi sto da parecchio tempo occupando dell'argomento, ed in questa prima comunicazione preventiva rendo note le mie esperienze le quali dimostrano la possibilità di fare assorbire ad una pianta, in condizioni normali di vegetazione, notevoli quantità di liquidi, con il minore trauma possibile, e cioè per mezzo di picciuoli di foglie tagliati o di lembi fogliari, o di apici di fusti parimenti tagliati. Ma prima di passare alla descrizione della parte sperimentale, non sarà inutile di accennare al concetto dal quale mossero le mie ricerche.

Noi sappiamo che per opera delle radici si genera una pressione positiva, la quale si rivela nel comune fenomeno, noto in fisiologia, dell'emissione di liquidi da parte di una pianta troncata verso la base, emissione che spesso avviene con naturale pressione, come è rilevato da ricerche manometriche. Ma, salendo man mano verso le parti superiori, la pressione positiva tende a diminuire e ad annullarsi, per passare poi negativa. Ciò è comunemente noto, talchè superfluo è l'insistervi. Ora è evidente che troncando sotto acqua, o sotto una soluzione, una parte aerea nella quale esista pressione negativa, avverrà assorbimento del liquido, almeno fino a che non sia stato ristabilito l'equilibrio.

Inoltre io mossi anche da altre considerazioni. Sappiamo che, mentre le soluzioni assorbite dal sistema radicale si dirigono verso l'alto, una altra corrente muove dalle parti aeree verdi, nelle quali ha avuto luogo la formazione degli idrati di carbonio, e si diffonde per le varie parti del vegetale. Gli idrati di carbonio, prodotti per fotosintesi, quando non siano utilizzati sul posto, si raccolgono verso i fasci conduttori, e sono da questi trasportati per opera di loro elementi specifici. Ora, se noi poniamo un fascio, nettamente troncato, a contatto di una soluzione, contenente, ad esempio, del glucosio, non potrà analogamente aver luogo la conduzione? E, dato che il fenomeno si verifichi, che cosa avverrà se, invece del glucosio, siano usate altre sostanze, o sia invece fornita dell'acqua semplice?

Tali furono i quesiti che mi indussero a sperimentare.

I primi saggi furono compiuti nel decorso ottobre con una giovane pianta del comune gelso (*M. alba*). Verso la metà di detto mese, io operai dei tagli trasversali nelle foglie all'apice di un ramo, con un rasoio, in

modo che i lembi delle foglie medesime restassero troncati verso la metà; e feci pescare il ramo in una soluzione zuccherina (zucchero comune) al 5 %. Il taglio suddetto era stato operato sotto liquido. Si constatò ben presto un notevole assorbimento di liquido, che in questa prima esperienza non fu misurato. Il ramo restò immerso per circa dieci giorni, durante i quali fu rinnovata per tre volte la soluzione. Poi l'esperienza fu interrotta. Si trattava di un tentativo compiuto, più che altro, per curiosità, non mi curai quindi di compiere ulteriori ricerche anche perchè dovetti poco dopo assentarmi. Ma quando, qualche tempo appresso, con l'avanzarsi dell'autunno, caddero le foglie, io constatai con sorpresa che il ramo trattato si manteneva perfettamente in vegetazione con tutte le sue foglie. In queste condizioni rimase fino ai primi del gennaio successivo, quando sopravvenne una forte gelata, che, trovando il ramo in istato di attiva vegetazione, lo uccise. Si trattava adunque di un risultato ben netto e che doveva incoraggiare ad ulteriori ricerche.

Queste furono iniziate nella primavera di questo stesso anno, e continuate fino a questi ultimi giorni. Fu scelta una pianta di rapido sviluppo, sulla quale ripetere le prove: il comune lupino.

Esperienza n. 1. — Si lasciarono sviluppare delle piante di lupino in vasi su comune terra di giardino; allorquando raggiunsero le dimensioni di circa 12-15 cm., e le prime due foglie presentarono nei loro picciuoli una lunghezza di circa 4-5 cm., si fece una sezione netta con rasojo all'estremità superiore del picciuolo di dette due foglie, immergendo subito i monconi in tubetti di vetro contenenti una soluzione di glucosio in acqua distillata al 5 % in un'esperienza, al 10 % in un'altra.

Quest'operazione riesce facilmente, perchè i picciuoli sono cedevoli e si possono curvare verso il basso, facendoli pescare nella soluzione senza provocare lesioni e danneggiare la pianta. L'assorbimento del liquido cominciò subito, e fu notevolissimo dopo poche ore; però con questa differenza: che la pianta avente i picciuoli immersi in soluzione al 10 % assorbiva circa la metà meno in paragone dell'altra con i picciuoli immersi nella soluzione 5 %. Man mano che il liquido era assorbito i tubetti venivano riempiti, mediante un contagocce, con nuova soluzione. Dopo 12 ore, si erano dovute aggiungere per ciascun tubetto 25 gocce per ristabilire il primitivo livello della soluzione 5 %; il peso di ogni goccia era, in media, di gr. 0,034. È facile dunque comprendere come notevolissimo fosse l'assorbimento del glucosio.

L'esperienza ebbe principio il 15 marzo; dopo alcuni giorni si dovette abbandonare, per una ragione casuale, l'esperienza in soluzione 10 %. Si continuò l'altra in sol. 5 %, nella quale l'assorbimento continuava sempre notevolissimo; in questa esperienza, la pianta trattata era contenuta in uno stesso vaso insieme con altre sei piante non trattate, che servivano come controllo. Dopo circa una settimana, trovandosi il vaso in uno stanzino in cui

non era molta la circolazione dell'aria, ed inoltre essendo stato inaffiato piuttosto abbondantemente (condizione, questa, non favorevole per lo sviluppo dei lupini), tutte le piante non trattate cominciarono a soffrire, mostrando le loro foglie parzialmente avvizzite e presentando anche delle macchie nerastre, dovute probabilmente ad un'azione parassitaria. Ma la pianta trattata si mantenne sanissima, sviluppando nuove foglie rigogliose e di colore normale. Al 7 aprile l'appassimento era generale in tutto il vaso; le piante erano anche marcite verso la base, ed erano tutte abbattute; *la sola pianta trattata si manteneva pienamente rigogliosa.* Fu presa una fotografia di questo curioso fenomeno, la quale sarà a suo tempo inserita in una nuova pubblicazione.

Ma intanto un altro fatto notevole si era manifestato: dopo circa due settimane, lungo il picciuolo, e specialmente verso la zona d'inserzione sul fusto, erano cominciate ad apparire delle macchie biancastre, che rapidamente ingrossavano; esse ben presto si rivelarono costituite da *glucosio trasudato*, che solidificava al contatto dell'aria. Ben presto il trasudamento raggiunse notevoli proporzioni. In una esperienza ulteriore, dopo sei giorni dacchè era cominciato il trasudamento, il piccolo blocco di glucosio emesso da un solo picciuolo pesava gr. 0,07.

Esperienza n. 2. — In questa si volle ricercare in quale rapporto fosse l'attività dell'assorbimento con la concentrazione della soluzione. Furono fatte quattro prove, in ciascuna delle quali fu studiato l'assorbimento di acqua comune e di soluzioni in essa di glucosio al 2,5 - 5 - 10 - 20 °/₀. La prima soluzione (2,5) dette un assorbimento poco dissimile da quello dell'acqua semplice; le altre soluzioni mostrarono, nella media delle quattro esperienze, che l'assorbimento è inversamente proporzionale alla concentrazione. Per la parte quantitativa fu confermato quanto ho esposto nella 1ª esperienza con soluzione al 5 °/₀.

Esperienza n. 3. — Si ripete la prova dell'assorbimento della soluzione 5 °/₀ in quattro piantine, due per vaso, coltivate insieme con altre negli stessi due vasi, non trattate e che servono di controllo. L'assorbimento questa volta è operato per un solo picciuolo tagliato. L'esperienza ebbe principio il 15 di aprile, e fu compiuta nel solito stanzino. I vasi erano inaffiati piuttosto abbondantemente per provocare condizioni non troppo favorevoli. Alla fine di aprile, la maggior parte delle piante di controllo era appassita; quelle trattate si mantenevano in condizioni ordinarie. Al 9 maggio le piante di controllo erano tutte perite; delle quattro trattate, due in un vaso erano solo un poco sofferenti: le altre due nell'altro vaso si mantenevano perfettamente sane. Il trasudamento del glucosio aveva avuto luogo come nella prima esperienza.

Esperienza n. 4. — Questa fu iniziata alla metà di giugno, quando il caldo cominciava ad essere notevole, specialmente nello stanzino esposto a

mezzogiorno. Si compì in due vasi, in ciascuno dei quali una pianta era trattata (mediante l'assorbimento in due picciuoli), e le altre servivano di controllo. La soluzione adoperata era sempre al 5 %. Dopo circa 12 giorni, l'appassimento era generale nei due vasi; soltanto le due piante sottoposte all'esperienza si mantenevano vive, sebbene anch'esse alquanto sofferenti. Si ripeteva il fenomeno del trasudamento.

Esperienza n. 5. — Ebbe luogo dal 12 al 25 luglio. In due vasi due piantine di lupino erano sottoposte all'esperienza come sopra, ma i picciuoli tagliati pescavano in soluzione di glucosio 10 %. Alcune delle altre piante di controllo subirono lo stesso troncamento all'apice di due picciuoli, ma i monconi furono lasciati liberi all'aria. Per tal modo si operava su questa parte dei controlli la stessa operazione delle altre piante destinate all'assorbimento. Alla fine dell'esperienza tutte le piante di controllo indistintamente erano marcite ed abbattute, delle due piante trattate, una si presentava rigogliosissima, l'altra, sebbene un po' sofferente, si manteneva pure turgida e quindi in vita.

In un altro vaso si operò allo stesso modo l'assorbimento da parte di una pianta del saccarosio al 5%. Il risultato fu lo stesso. La pianta trattata si mantenne sana, in mezzo alle altre marcite.

La conclusione di queste esperienze è evidente. L'assorbimento della soluzione di glucosio giova alle piante, permette ad esse di resistere a condizioni sfavorevoli colturali. Questa resistenza fu massima quando la temperatura era più mite, e quando quindi le condizioni generali di ambiente si mantenevano migliori; fu minore col progredire della stagione verso la temperatura estiva; ma la differenza tra piante sottoposte ad esperienza e piante di controllo fu così decisa da non lasciare alcun dubbio sull'importanza esercitata dall'assorbimento. Nell'ultima esperienza, a stagione molto calda, sembrò giovar meglio la soluzione più concentrata al 10 %.

L'esame microscopico non rivelò differenze notevoli. Io mi posi inoltre il quesito se il glucosio agisse con le sue proprietà nutrienti, ovvero come sostanza capace di provocare nel vegetale una maggiore pressione osmotica, la quale avrebbe potuto difendere eventualmente le piante contro azioni sfavorevoli dell'ambiente. A questo scopo eseguii altre esperienze, provocando l'assorbimento di una sostanza capace di agire osmoticamente, ma non avente speciale importanza dal punto di vista della nutrizione. Usai il cloruro di sodio, che, se può ritenersi in qualche modo favorevole ai vegetali, pure non fa parte dei sali necessarî per la loro nutrizione. La soluzione adoperata era equimolecolare a quella di glucosio al 5 %. L'esperienza era condotta con piante di controllo non trattate e con altre trattate con il glucosio. Ma il risultato di questa nuova esperienza fu negativo; il cloruro di sodio non salvò le piante dall'appassimento che avvenne come nelle piante non trattate, mentre sole resistevano quelle trattate con glucosio. Tuttavia necessitano cer-

tamente prove anche con altre sostanze prima di potere addivenire ad una soddisfacente conclusione sull'argomento.

Esperienze con glicerina. — Fu adoperata in diluizione con acqua al mezzo, al quarto. Dopo l'assorbimento, seguì un rapido appassimento di tutta la pianta, specialmente delle giovani foglioline al di sopra dei due picciuoli assorbenti. Sostituita l'acqua semplice al posto della glicerina, la pianta riprese tosto il suo turgore. Questa esperienza ha un certo valore, perchè mostra il rapido diffondersi, nella pianta, della sostanza assorbita dai picciuoli, la quale provocò una plasmolisi transitoria.

Esperienze con sostanze tossiche. — Furono adoperati l'acido salicilico e l'acido borico. Scopo delle esperienze era di constatare la diffusione del liquido assorbito che era accusata dall'appassimento delle varie parti della pianta. Una soluzione satura di acido salicilico, fatta assorbire a piante bene sviluppate e per mezzo di picciuoli inseriti a circa la metà del caule, provoca, dopo un giorno, la mortalità di tutta la parte superiore; le foglie poste inferiormente sono ancora in parte vegete, e appassiscono completamente soltanto più tardi. Analogamente si comportano le soluzioni al 10, 5, 2.5 % di acido borico. La soluzione 1 % è bene tollerata nei primi tre o quattro giorni; poi ha luogo la morte, ancorchè il trattamento sia stato sospeso. Queste esperienze confermano la facilità di diffusione delle sostanze assorbite dapprima nelle parti superiormente ai picciuoli assorbenti, poi anche in quelle site inferiormente.

Esperienze sull'accrescimento. — Per ricercare se l'assorbimento del glucosio avesse influenza sulla rapidità dell'accrescimento non soltanto delle parti aeree, ma anche del sistema radicale, feci sviluppare delle piantine in soluzione nutritizia, nelle quali a un certo punto provocai l'assorbimento, al solito modo, del glucosio; ma lo sviluppo fu assolutamente uguale a quello dei lotti di controllo: soltanto, anche in questo caso le piante trattate mostrano un aspetto migliore.

Altre esperienze sono state iniziate con altre sostanze, fra le quali la asparagina; ma se ne attendono tuttora i risultati.

Inoltre fu studiato l'assorbimento anche in altre piante, per es. nella vite, per mezzo degli apici caulinari troncati, ed anche per mezzo dei picciuoli. Quantunque queste esperienze siano all'inizio e si stiano tuttora continuando, pure dimostrano che l'assorbimento è operato, e spesso in misura assai rilevante,

Questi studî, per quanto limitati ai pochi casi descritti, mostrano la facilità con la quale nel corpo di una pianta possiamo far penetrare delle sostanze solute, sia per mezzo di una foglia, sia mediante un ramo troncato, ma in modo da non produrre che lesioni lievissime, e incapaci di alterare le condizioni generali di vegetazione. Abbiamo visto le sostanze assorbite produrre notevoli effetti, come nel caso del gelso che mantenne in vegetazione fino

nel cuore dell' inverno il ramo che aveva assorbito il saccarosio, o nel caso dei lupini, che, con l'assorbimento del glucosio, e in una esperienza anche del saccarosio, si salvano più o meno completamente dall'appassimento e dal marciume provocati da sfavorevoli condizioni di ambiente. È adunque evidente che un nuovo campo di ricerca può dischiudersi con questo metodo, mediante il quale è facile di provocare il diretto assorbimento e la successiva diffusione di sostanze, all' infuori del sistema radicale, e senza danneggiare la pianta. Se ne possono quindi trarre dei vantaggi dal punto di vista della sperimentazione di laboratorio, assai meglio che non con i metodi finora usati; e potrebbero anche, in taluni casi, aversene applicazioni pratiche, sulle quali tuttavia non devono farsi apprezzamenti aprioristici, essendo necessario di procedere in questo campo con la maggiore prudenza e sempre con il sussidio delle esperienze.

Tuttavia, una cosa sembrami dimostrata: la possibilità di affrontare con il metodo descritto lo studio di importanti problemi nel campo della biologia vegetale.

Chimica. — *Sugli equilibrii dell' idrogenazione* (1). Nota di M. Padoa e di B. Foresti, presentata dal Socio G. Ciamician (2).

Le numerose applicazioni del teorema di Nernst alla previsione delle costanti d'equilibrio per casi non ancora esplorati sperimentalmente mediante i soli dati termici (3), ci hanno fatto pensare che tali principî si potessero applicare nei casi di equilibrio gassoso in presenza di catalizzatori, e in modo speciale pel caso in cui due sostanze capaci di idrogenarsi si trovino in presenza di un difetto d'idrogeno (4).

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale dell'Università di Bologna.

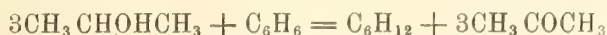
(2) Pervenuta all'Accademia il 1° agosto 1914.

(3) Vedi la numerosa raccolta di Pollitzer, *Berechung chemischer Affinitäten* ecc., an. 1912.

(4) Anni or sono, uno di noi con U. Fabris (questi Rendiconti, 1908, I, 3; II, 124) si è occupato dei processi invertibili derivanti dalla tensione di scomposizione di un corpo idrogenato in presenza di un catalizzatore, come ad esempio l'equilibrio $C_{10}H_8 + 2H_2 = C_{10}H_{12}$, ricercandone sperimentalmente le condizioni. Dello stesso argomento si sono occupati segnatamente Ipatiew (vedi, ad es., Berichte, XL, 1270) e Zelinsky (Berichte, XLIV, 3121).

Assai recentemente siamo venuti a conoscenza di uno studio di U. Grassi, pubblicato sul Nuovo Cimento (LIX, I, pag. 85; II, pag. 164): questo autore determinò con precisione le condizioni dell'equilibrio $CH_3 . CHOHCH_3 = CH_3COCH_3 + H_2$, e nella seconda Nota risale dalla costante determinata sperimentalmente, mediante il teorema di Nernst, al calore sviluppato nella reazione precedente ed in altre consimili. La teoria riceve da questi risultati una buona conferma.

1. In altri termini, abbiamo pensato alla possibilità di realizzare equilibrii del tipo

$$3CH_3CHOHCH_3 + C_6H_6 = C_6H_{12} + 3CH_3COCH_3$$

in presenza di opportuni catalizzatori [1]. Ciò si rendeva verosimile, perchè, secondo i dati di Sabatier e Senderens [2], il benzolo si idrogena facilmente a 170-200°, e l'alcool isopropilico comincia a sdoppiarsi a 150°, e a 200° la reazione è rapida. Era ancora da pensare che il detto equilibrio fosse spostato da sinistra verso destra a temperature intorno ai 190°. Infatti, da una esperienza preliminare, eseguita facendo passare un miscuglio di 3 mol. $CH_3CHOHCH_3$ e 1 mol. di C_6H_6 sul nichel ridotto alla temperatura di 190°, rilevammo la formazione di una discreta quantità di acetone. Ciò posto, siamo passati ad esperienze più precise, che descriveremo dopo avere esposti i risultati delle previsioni teoriche in base al teorema di Nernst.

Nell'equilibrio considerato, la costante K può essere calcolata in via di approssimazione mediante la formula proposta dal Nernst [3],

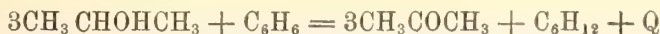
$$\log K = \frac{Q_0}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T\Sigma\nu + \Sigma\nu C\,,$$

dove Q_0 è l'effetto termico a pressione costante alla temperatura ordinaria, T la temperatura alla quale si stabilisce l'equilibrio, $\Sigma\nu$ la somma algebrica dei numeri di molecole che partecipano alla reazione (nel nostro caso $\Sigma\nu = 0$) e $\Sigma\nu C$ la somma algebrica delle « costanti chimiche » del Nernst.

Il calcolo dell'effetto termico Q_0 si può fare, grazie alle sistematiche ricerche principalmente del Thomsen e del Berthelot. I dati presi in considerazione si riferiscono, per tutti i corpi, allo stato gassoso; l'effetto termico si calcola facendo la differenza delle somme dei calori di combustione a press. costante riferentesi al primo e secondo membro dell'equazione.

Calore di combustione	dell'alcool isopropilico . . .	493,3	kg.	calc.
»	» del benzolo [4]	786,6	»	»
»	» » cicloesano [5]	949,7	»	»
»	» » acetone	437,3	»	»

Scrivendo

$$3CH_3CHOHCH_3 + C_6H_6 = 3CH_3COCH_3 + C_6H_{12} + Q$$

[1] La questione se il catalizzatore possa influire sulla posizione d'equilibrio, benchè sia stata discussa anche recentemente, deve considerarsi risolta nel senso negativo, se si pon mente alla contraddizione al secondo principio, cui condurrebbe l'ipotesi contraria.

[2] *Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation* ecc. (1905).

[3] Göttingen, Nachrichten (1906).

[4] Media di due misure.

[5] Calcolato dal calore di combustione allo stato liquido (media) 942,7 e dal calore di vaporizzazione $\lambda = 7$: totale 949,7.

ne risulta

$$Q = 3.493,3 + 786,6 - (949,7 + 3.437,3) = 4,9 .$$

In quanto alle « costanti chimiche » C, esse si possono ottenere approssimativamente, secondo Nernst (loc. cit.), dalle costanti di Trouton per mezzo dell'espressione

$$C = 0,14 \frac{\lambda}{T_0} ,$$

dove λ è il calore molecolare di vaporizzazione, e T_0 la temperatura alla quale questo viene misurato. Per le nostre sostanze, i dati numerici, dedotti dalle tabelle di Landolt e dai lavori di Luginin [1], si trovano raccolte nello specchietto seguente:

	cost. di Trouton $\left(\frac{\lambda}{T_0}\right)$	C
alcool isopropilico	26,5	3,71
benzolo	20,7	2,9
cicloesano	20,4	2,85
acetone	22,05	3,08

Ne risulta

$$\Sigma \nu C = 3.3,71 + 2,90 - (2,85 + 3.3,08)$$
$$= 1,94 ;$$

e, finalmente,

$$\log K = - \frac{4900}{4,571\,T} + 1,94 .$$

Poichè le nostre esperienze furono fatte a 185°, abbiamo $T = 458$, e

$$\log K = -2,345 + 1,94$$
$$= -0,405 ,$$

da cui

$$K = 0,394 ;$$

e poichè è

$$K = \frac{p^3_{\text{alc. isopr.}} \cdot p_{C_6H_6}}{p^3_{\text{acet.}} \cdot p_{C_6H_6}}$$

devono essere prevalenti i valori delle pressioni parziali dell'acetone e del cicloesano: cioè la reazione sopra detta, come si era previsto dai dati del Sabatier, doveva precedere prevalentemente da sinistra a destra.

Ciò posto, passiamo a dar conto delle nostre esperienze.

Il dispositivo adottato era il seguente: Si pesava la miscela di alcool isopropilico e benzolo, nei rapporti molecolari di 3 a 1, in palline di vetro

[1] Annales de Chimie e de Physique, 26 (VII serie), pag. 228.

sottile; queste palline venivano introdotte con cautela in un pallone di vetro robusto, di volume tale che la miscela evaporata esercitasse, alla temperatura dell'esperienza, una pressione circa uguale all'atmosferica. Di più, nel pallone si introduceva in una provetta dell'amianto ricoperto di nichel ridotto ([1]). In seguito il pallone veniva riempito di azoto, affilato e portato ad un vuoto di circa 1 mm., e finalmente chiuso alla lampada. Il riscaldamento si faceva a mezzo di un bagno di paraffina, e la temperatura veniva regolata con un termostato. In una prima esperienza con gr. 2,6726 di miscela, nella quale il riscaldamento fu prolungato per 67 ore, all'apertura del pallone verificammo l'esistenza di una depressione, ciò che stava a confermarci l'assenza di reazioni secondarie con sviluppo gassoso. Del liquido trovantesi al fondo, e che aveva un forte odore d'acetone, una parte (gr. 1,5) venne sciolta in un determinato volume d'acqua (150 cc.), e su questa soluzione si procedette per l'analisi.

Evidentemente era sufficiente di conoscere la quantità d'acetone formatasi: ma il dosamento dell'acetone, specie in presenza d'alcool isopropilico, non lascia àdito a scegliere tra varî metodi. Dopo molti tentativi su miscele di composizione nota, abbiamo risolto di determinare l'acetone allo stato di *p*-nitrofenilidrazone ([2]). Si noti che gli errori dovuti in parte alla solubilità del *p*-nitrofenilidrazone, possono arrivare anche al 2 °/₀ in meno. I risultati ottenuti nella prima esperienza sono i seguenti:

Analisi	Percento di acetone trovato
I	37,7
II	36,6
III	37,1

In una seconda esperienza su grammi 5,9292 di miscela, si prolungò il riscaldamento alla stessa temperatura per 140 ore.

Analisi	Percento di acetone trovato
I	37,5
II	37,3
III	37,2
IV	37,8

Se si considera che la percentuale dell'acetone, nel caso che la reazione andasse completamente, sarebbe del 67,4, si vede che l'equilibrio è realizzato quando la reazione sia andata all'incirca per 2/3 da sinistra verso destra: ciò che si ottiene anche con un riscaldamento poco prolungato. Nel caso

([1]) Si prepara tale materiale imbevendo l'amianto con una soluzione satura di nitrato di nichel, seccando, calcinandò e riducendo con idrogeno a 300°. In questo modo, con un piccolo peso di nichel, si ottiene una notevole superficie attiva.

([2]) Dakin, Journal of Biol. Chem. *4*, 235 (1908).

che fosse andata per metà, sarebbe $K = 1$; nel nostro caso le pressioni parziali sono proporzionali ai numeri:

$$p_{C_6H_6} = 0,41 \quad p_{alc.\,isopr.} = 1,23 \quad p_{C_6H_{12}} = 0,59 \quad p_{acet.} = 1,77,$$

da cui

$$K = \frac{0,41 \,.\, (1,23)^3}{0,59 \,.\, (1,76)^3} = 0,23.$$

In questo calcolo, per le ragioni dette, abbiamo portato da 37,5 (media) a 40 la percentuale trovata. Tenendo conto dei pesi trovati senza introdurre correzioni, si trova $K = 0,6$ circa. Assumendo, ad esempio, come calore di combustione del cicloesano cal. 952,1 [1] in luogo di cal. 949,7, e lasciando inalterati gli altri, si troverebbe $\log K = 0,75$ e $K = 0,7$ in luogo di $K = 0,394$.

E notisi che la differenza dei due calori di combustione del cicloesano non esce dai limiti tollerati usualmente per gli errori dovuti ai mezzi sperimentali dei quali si dispone per le misure termiche.

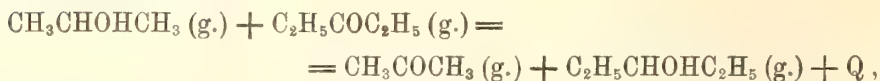
2. Un altro equilibrio, del genere pure da noi preso in esame, è il seguente:

$$CH_3CHOHCH_3 + C_2H_5COC_2H_5 = CH_3COCH_3 + C_2H_5CHOHC_2H_5\,.$$

Questo sistema, date le analogie costitutive dei componenti i due membri, doveva presupporsi come costituito da due reazioni di tonalità termica pressochè uguale; e difatti i nostri calcoli ce ne hanno dato conferma:

Calore di combustione	dell'alcool isopropilico		493,3
» »	» dietilchetone	739,9 (l.) + (7,8) =	747,7
» »	» acetone		437,3
» »	» dietilcarbinolo [2]	795 (l.) + (9,2) =	804,2

Nella

$$CH_3CHOHCH_3\,(g.) + C_2H_5COC_2H_5\,(g.) =$$
$$= CH_3COCH_3\,(g.) + C_2H_5CHOHC_2H_5\,(g.) + Q\,,$$

risulta

$$Q = -0,5\,.$$

[1] È uno dei dati sperimentali più alti.

[2] Calcolato per mezzo dell'equazione termochimica proposta da P. Lemoult (Journal de Chim. Phys. II [1901], pag. 214). Secondo Grassi (loc. cit.), nella equazione

$$C_2H_5COC_2H_5 + H_2 = C_2H_5CHOHC_2H_5 + Q\,,\ \text{è}\ Q = 11,5.$$

Ne segue, per il calore di combustione del dietilcarbinolo, il valore di cal. 804,4, assai vicino a quello precedentemente calcolato.

Per le « costanti » abbiamo i valori seguenti:

	Cost. di Trouton $\left(\frac{\lambda}{T_0}\right)$	C
alcool isopropilico	26,5	3,71
dietilchetone	20,9	2,92
acetone	22,05	3,08
dietilcarbinolo	—	3,48 (¹)
	23,6	3,30 (²)

Si ha, allora,

$$C = 3,71 + 2,92 - (3,08 + 3,48) = 0,07 \quad (1^\circ \text{ valore})$$

ed anche

$$C = 3;71 + 2,92 - (3,08 + 3,30) = 0,25 \quad (2^\circ \text{ valore}).$$

Ponendo $\Sigma\nu C = 0,25$ e $Q = 0,7$ [3], si ha, per $T = 433$ [4],

$$\log K = \frac{700}{4,571\,T} + 0,25,$$

da cui

$$\log K = 0,6 \text{ e } K = 4.$$

Se invece si pone $Q = -0,5$, e $\Sigma\nu C = 0,07$, si ha, sempre per $T = 433$,

$$\log K = \frac{500}{4,571\,T} + 0,07,$$

da cui

$$\log K = 0,332 \quad \text{e} \quad K_1 = 2,15 \text{ (}^5\text{)}.$$

Secondo i dati termici di cui disponiamo, il valore della costante può dunque essere compreso fra 2.15 e 4.

Ne segue che la reazione andrà soltanto in parte, prevalendo i componenti del primo membro.

[1] Calcolato in base alla variazione della costante fra acetone e alcool isopropilico.

[2] Dal calore di vaporizzazione $\lambda = 9,2$, pure calcolato.

[3] Come si ha prendendo il calore di combustione del dietilchetone cal. = 804,4.

[4] Nelle nostre esperienze, per ragioni analoghe a quelle dette nel caso precedente, scegliemmo la temperatura di 160°.

[5] Facendo lo stesso ragionamento di Boudouard e di Hahn a proposito dell'equilibrio $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ (vedi Nernst, Theor. Chem., VII ed., pp. 715-716), si può calcolare questa costante dalle costanti di dissociazione dell'alcool isopropilico e del dietilcarbinolo trovate dal Grassi (loc. cit.). Ne segue per $t = 137°$, $K = 2,6$. La costante K_2, per la stessa temperatura, e calcolata coi nostri dati termici, risulta identica.

Le nostre esperienze ci hanno dato sufficiente conferma di questo risultato teorico. Ma prima di esporre questi risultati, vogliamo far rilevare le difficoltà analitiche di questo caso: si trattava infatti di dosare miscele costituite da corpi analoghi; sarebbe bastato di conoscere la quantità di uno solo dei 4 corpi e sperammo di ottenere questo dato trasformando i due chetoni in *p*-nitrofenilidrazoni. Il peso complessivo di questi (dato il peso della miscela iniziale) avrebbe potuto darci il rapporto esistente fra i due chetoni. Ma, per le piccole diversità dei pesi molecolari, gli errori di esperienza avevano una grandezza paragonabile a quella delle differenze dovute alle variazioni del rapporto dei due chetoni. Pensammo allora di ricorrere ai punti di fusione: e determinammo queste costanti per varie miscele dei due *p*-nitrofenilidrazoni.

Miscele (percento in peso)		P. F.
Dietilchetone	Acetone	
100	0	139°
90	10	133
85	15	130
75	25	124
68	32	120
60	40	115
56	44	112
52	48	116
42	58	126
25	74	136
0	100	149

Potemmo così tracciare un diagramma in cui è manifesta l'esistenza di un eutectico; le pesate, per quanto imperfette, potevano indicarci da qual parte del punto eutectico si trovasse il p. f. del miscuglio.

La prima esperienza venne eseguita col dispositivo già descritto e con gr. 2,5814 di miscela equimolecolare di alcool isopropilico e dietilchetone [1]. Il catalizzatore, questa volta, era il rame (in luogo del nichel, per evitare reazioni secondarie: vedi Sabatier e Senderens, op. cit.); il riscaldamento venne prolungato per 120 ore a 155-160°; all'apertura del pallone, riscontrammo forte odore di acetone, segno che la reazione era andata almeno in parte. Della miscela estratta, gr. 1,2016 vennero portati a 250 cc.; il p. f. del miscuglio dei due nitrofenilidrazoni era di 122-124°, e tale si mantenne anche dopo una cristallizzazione dall'alcool.

Le pesate indicavano la prevalenza del dietilchetone, per cui, secondo l'anzidetto p. f., la miscela doveva contenere circa il 27 % in peso d'acetone:

[1] Questi prodotti, provenienti dalla casa Kahlbaum, vennero accuratamente distillati.

e da ciò si calcola che i rapporti molecolari fra acetone e dietilchetone erano all'incirca di 35 a 65 su 100 molecole.

La seconda esperienza venne eseguita su gr. 2,6052, con un riscaldamento prolungato 180 ore; ottenemmo una miscela di nitrofenilidrazoni che fondeva a 120-122°: l'analisi ponderale indicava sempre una prevalenza del dietilchetone. Ne ricaviamo allora una composizione corrispondente a circa il 30 % di acetone, da cui un rapporto molecolare di circa 38 a 62. Da questo andamento non crediamo che, prolungando ancora il riscaldamento, la reazione possa procedere ancora.

I valori della costante d'equilibrio che si calcolano dai risultati delle due precedenti esperienze, sono:

$$K = 3,45 \qquad K_1 = 2,67 ,$$

valori che sono compresi fra quelli calcolati in precedenza.

Con tutto questo, noi non abbiamo potuto raggiungere una grande precisione sperimentalmente, per varie ragioni, di cui alcune abbiamo menzionate: tuttavia crediamo che dalle nostre esperienze risulti confermata la possibilità di applicare il teorema di Nernst a questa nuova specie di equilibrî. Di più facciamo notare che i dati termochimici ai quali si può risalire da questi risultati, sono probabilmente più precisi di quelli che si possono ottenere direttamente coi metodi dei quali si dispone oggigiorno.

Nelle esperienze occorse per la presente ricerca, ci ha validamente aiutati il laureando sig. Gaetano Bortolotti.

E. M.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76) Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI. Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 3°. Sem. 2°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 3°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-X. Fasc. 7°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti **editori-librai:**

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze*.
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

presentate all'Accademia durante le ferie del 1914.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 16 agosto 1914.* N. 4.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XXIII.° — Fascicolo 4°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo)

ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del **1914.**

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo).

Chimica. — *Ricerche sopra alcuni composti aldeidici* [1]. Nota del Socio A. Angeli e Luigi Alessandri [2].

Nella presente Nota abbiamo riunito i risultati di esperienze da noi eseguite sopra alcuni composti aldeidici e sopra gli acidi idrossammici che da questi si possono ottenere, e che nel loro assieme presentano un comportamento che per molti riguardi si scosta alquanto da quello che è comune a questa classe di sostanze. Tali ricerche hanno avuto origine in parte da lavori eseguiti da altri esperimentatori, ed in parte da osservazioni che noi stessi avemmo occasione di fare nel corso dei nostri studî sopra questo argomento.

Derivati di aldeidi indoliche e pirroliche,

Come è noto, Bamberger e Djierdian [3], facendo reagire cloroformio e potassa sopra il pirrolo, e d'altra parte A. Ellinger operando sopra l'indolo [4], e Plancher e Ponti dall' α-metilindolo [5], ottennero prodotti che essi considerano come aldeidi, perchè presentano parecchi dei caratteri che sono propri

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studî superiori in Firenze.

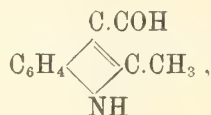
(2) Pervenuta all'Accademia il 1° agosto 1914.

(3) Berliner Berichte, *33* (1900), 536.

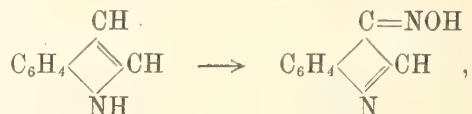
(4) Ibid., *39* (1906), 2515.

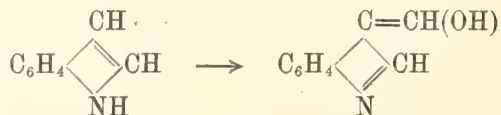
(5) Questi Rendiconti, XVI (1907), 1° sem., 130.

di questi composti. Plancher e Ponti, per il caso dell'aldeide da loro preparata

$$C_6H_4\langle C(COH)=C(CH_3)\rangle NH\ ,$$

fanno anche notare che tale prodotto, nel mentre reagisce facilmente con la p-nitrofenilidrazina, con la semicarbazide, con acido piruvico e β-naftilammina (reazione di Doebner), invece, per trattamento con acido nitroidrossilamminico, ovvero con l'acido di Piloty, non fornisce le reazioni degli acidi idrossammici, come fanno la maggior parte delle vere aldeidi. La stessa osservazione venne fatta da noi alcuni anni prima, a proposito dell' aldeide pirrolica di Bamberger [1]. Questo comportamento ha naturalmente colpito subito la nostra attenzione, e perciò abbiamo cercato di indagare a quale causa fosse da attribuirsi questa anomalia, anche prescindendo dal fatto che le aldeidi aromatiche ortobisostituite, come sarebbe il caso di quella preparata dall' α-metilindolo, in generale non reagiscono con l'acido benzolsolfoidrossammico, senza dubbio per impedimento sterico.

Rammentando che l'indolo, l'α-metilindolo ed il pirrolo stesso reagiscono facilmente con i nitriti alcoolici in presenza di etilato sodico per dare, sotto forma di sali sodici, sostanze alle quali senza dubbio spetta la struttura di isonitrosoderivati [2]:

$$C_6H_4\langle CH=CH\rangle NH \longrightarrow C_6H_4\langle C(=NOH)-CH=\rangle N\ ,$$

sorse naturale l'idea che anche i prodotti ottenuti con cloroformio e potassa, invece che vere aldeidi, fossero da considerarsi come composti ossimetilenici:

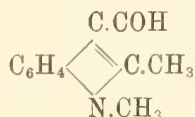
$$C_6H_4\langle CH=CH\rangle NH \longrightarrow C_6H_4\langle C(=CH(OH))-CH=\rangle N$$

i quali, come è noto, presentano per conto loro molte delle reazioni che sono caratteristiche delle aldeidi. L'esperienza ha subito confermato queste supposizioni, ed infatti; facendo reagire sopra gli indoli in parola i formiati alchilici in presenza di alcoolato sodico ovvero di sodio metallico, si pervenne facilmente ai sali sodici di quei composti ossimetilenici che da altri

[1] Gazzetta chimica, *33* (1903), II, 247.

[2] Questi Rendiconti, vol. VIII (1899), 1° sem., 218 e seguenti.

venivano considerati come aldeidi [1]. Stabilito ciò, giudicammo opportuno di preparare il derivato N-metilico della α-metil-β-indolaldeide e la N-metilpirrolaldeide recentemente descritta da Emilio Fischer [2], composti per i quali più non sono possibili forme tautomere, perchè manca loro l'idrogeno mobile unito all'azoto, onde meglio paragonare il loro comportamento rispetto ai prodotti di partenza.

Per ottenere la *1-2-dimetil-β-indolaldeide*

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C.COH \\ \diagdown \\ N.CH_3 \end{matrix} \right\rangle C.CH_3$$

una molecola dell'aldeide di Plancher e Ponti ed una molecola di ioduro di metile in lieve eccesso vennero aggiunte alla soluzione di un atomo di sodio in alcool metilico e bollito a ricadere fino a che il liquido manifestava reazione acida.

Si scaccia quindi l'alcool, e l'olio rossastro, che rimane indietro, non tarda a rapprendersi in cristalli che vennero raccolti su filtro e lavati accuratamente con acqua. Per purificare il prodotto, lo si tratta con la minore quantità possibile di benzolo bollente, nel quale l'aldeide di partenza è pochissimo solubile anche a caldo; dopo raffreddamento si separa la parte limpida, ed infine si scaccia il solvente a b. m.; il residuo viene ricristallizzato da alcool da cui si separa sotto forma di cristalli romboidali, lievemente colorati in giallognolo, che fondono a 129°.

gr. 0,2055 di sostanza diedero gr. 0,5735 di CO_2 e gr. 0,1193 di acqua.
" 0,2091 di sostanza diedero c. c. 14,8 di azoto a 15° e 761 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{11}NO$
C	76,11	76,30
H	6,50	6,35
N	8,40	8,09

Se, invece di impiegare ioduro di metile, si adopera solfato di metile, in presenza di alcali, si ha un cattivo rendimento in prodotto metilato.

L'N-metilaldeide così ottenuta, mescolata con la quantità equimolecolare di fenilidrazina per riscaldamento a b. m., dà un liquido che tosto intorbida e poi si apprende in una massa cristallina che, lavata prima con acido acetico diluito e poi con acqua, venne in seguito purificata dall'alcool bollente. Si ottengono così aghi setacci, colorati in paglierino, che fondono a 154° con decomposizione. L'analisi dimostra che si tratta del corrispondente *fenilidrazone*.

[1] Ibid. vol., XVI (1897), 1° sem., 381; 2° sem., 790.
[2] Berliner Berichte, *46* (1913), 2508.

gr. 0,1288 di sostanza diedero c. c. 18 di azoto a 14°,5 e 743 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{17}N_3$
N	16,22	15,67

L'*ossima* si prepara con eguale facilità facendo bollire per circa un'ora la soluzione acquosa alcoolica dell'aldeide con le quantità equimolecolari di cloridrato di idrossilammina e carbonato sodico. Si scaccia allora l'alcool; e la massa cristallina che rimane indietro viene purificata da benzolo bollente. Aghetti incolori, molto rifrangenti, che fondono a 171°.
gr. 0,1744 di sostanza diedero c. c. 22,3 di azoto a 13°,5 e 745 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{12}N_2O$
N	14,93	14,89

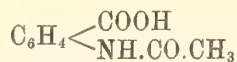
Con cloridrato di semicarbazide in presenza di acetato sodico si ottiene un prodotto che si presenta in aghi incolori, sottilissimi, che verso 210° incominciano ad ingiallire per poi decomporsi a 265-267° con sviluppo gassoso. Non possiamo ancora asserire se si tratta del semicarbazone, giacchè all'analisi ha fornito un pò meno di azoto che non il calcolato e che piuttosto accennerebbe ad un prodotto di addizione della semicarbazide. Sopra questo punto ritorneremo.

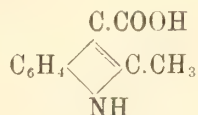
Anche la 2-metilindol-3-aldeide di Plancher e Ponti, per analogo trattamento con idrossilammina fornisce un'*ossima*, che dall'alcool si separa in aghi quasi incolori che fondono a 153°.
gr. 0,1330 di sostanza diedero c. c. 18,3 di azoto a 14°,6 e 753 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{10}C_{10}N_2O$
N	16,18	16,09

La 2-metil-3-indolaldeide di Plancher e Ponti, sciolta in etere con soluzione alcoolica di etilato sodico fornisce immediatamente un abbondante precipitato bianco cristallino, costituito dal sale sodico; invece il corrispondente derivato metilato, la 1-2 dimetil-3-indolaldeide, per analogo trattamento, fornisce un liquido perfettamento limpido, che solamente col tempo diventa giallo e poi bruno, come fanno le soluzioni di alcoolato sodico all'aria.

Anche rispetto all'azione dei mezzi ossidanti, il comportamento delle due aldeidi è diverso. L'aldeide che Plancher e Ponti ottennero dall'α-metilindolo, per ossidazione con permanganato in soluzione diluita e lievemente alcalina alla temperatura di 60°, ovvero anche operando a freddo, come questi autori hanno trovato, fornisce direttamente acido acetilantranilico:

$$C_6H_4 \lt \begin{matrix} COOH \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix}$$

e non già l'acido che a tutta prima era da aspettarsi:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} C.COOH \\ \diamond \\ NH \end{matrix}\rangle C.CH_3$$

Secondo noi, questo comportamento si spiega bene ammettendo che il composto di Plancher e Ponti rispetto al permanganato in soluzione alcalina, reagisca in gran parte nella forma ossimetilenica, e che l'ossidante incominci dallo spezzare il doppio legame fra carbonio e carbonio:

$$>C{=}CH(OH).$$

In tal modo viene dapprima staccato l'atomo di carbonio introdotto per mezzo del cloroformio e potassa, ed il residuo che rimane, ossidato ad acido acetilantranilico: lo stesso prodotto cioè che si ottiene anche nell'ossidazione diretta dell' α-metilindolo.

Siccome nella corrispondente aldeide N-metilata questa tautomeria, come si è detto, più non è possibile, era da aspettarsi che, per ossidazione nelle stesse condizioni. essa avesse dovuto fornire l'acido; questo appunto è quanto l'esperienza ha confermato.

A tale scopo, gr. 0,8 di aldeide vennero sciolti nella sufficiente quantità di acqua bollente; poi si raffredda rapidamente, in modo che la maggior parte dell'aldeide si separi allo stato di grande suddivisione; si aggiunge allora al liquido qualche goccia di potassa e, successivamente, a piccole porzioni per volta, la soluzione acquosa di gr. 0,5 di permanganato. Si aggiungono poi alcune goccie ancora di soluzione diluita di permanganato, e si riscalda a b.m. fino a che il colore del camaleonte è scomparso. Si filtra allora il liquido ancora caldo: per raffreddamento si separa un poco di aldeide inalterata (gr. 0,11), che viene separata, ed il filtrato si acidifica esattamente con acido solforico diluito sino a che le carte di metilorange diventano rosse.

Si ottiene così un precipitato bianco, cristallino, che viene purificato da alcool, dal quale si separa dapprima sotto forma di aghi sottili che poi si trasformano in tavolette quadrangolari, splendenti. Il rendimento, tenuto conto della piccola quantità di aldeide che si riottiene inalterata, è pressochè quantitativo. Secco, sopra acido solforico, si decompone a 200°, con sviluppo gassoso.

Esso è identico a l'*acido 1-2-dimetilindol-3-carbonico* ottenuto per la prima volta da Degen [1] il quale però ad esso assegna il punto di fusione 185°, di decomposizione 200°.

[1] Liebig's Annalen, *236*, 157.

gr. 0, 1889 di sostanza diedero c. c. 12,2 di azoto a 13°,7 e 752 mm.

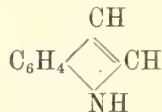
	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{11}NO_2$
N	7,61	7,40

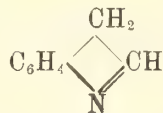
Allo scopo di meglio caratterizzarlo, una piccola porzione dell'acido venne riscaldata in stortina a 200-210° fino a che lo sviluppo gassoso è cessato; poi il residuo si distilla. Si ottiene così un prodotto che, purificato da etere di petrolio, impiegando un pò di nero animale, si presenta in aghetti brillanti, lievemente colorati in roseo, che fondono a 55-56°. È identico all'1-2-dimetilindolo [1].

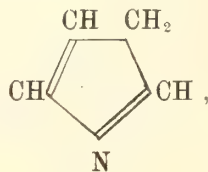
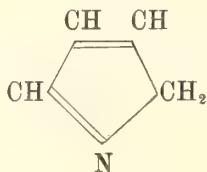
È noto che anche l'aldeide β-indolica di Ellinger, per ossidazione. fornisce l'acido corrispondente, ma con molto minore rendimento.

L'aldeide α-metilindolica, come hanno trovato Plancher e Ponti, per trattamento con acido di Piloty in presenza di alcali, non dà origine ad acido idrossammico; anche con la corrispondente aldeide N-metilata venne più volte ripetuto lo stesso saggio, e talora si ottenne una lieve quantità di sale di rame che con percloruro di ferro si colorava in violetto; ma, come si è detto fino da principio, questo risultato è dovuto al fatto che si tratta di una aldeide ortobisostituita, e perciò abbiamo senz'altro rivolta la nostra attenzione all'α-pirrolaldeide ed al suo derivato N-metilato.

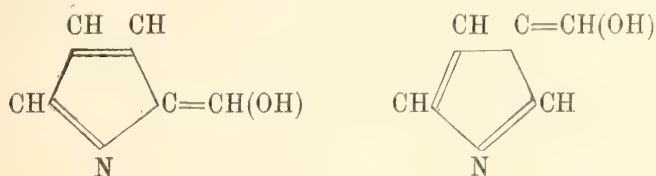
È ben vero che le aldeidi indoliche finora studiate e la aldeide pirrolica non erano, a prima giunta del tutto paragonabili fra di loro, perchè le prime contengono il residuo aldeidico in posizione β, mentre invece nella pirrolica è situato in posizione α; ma bisogna anche pensare che, mentre per l'indolo

$$C_6H_4 \langle CH \rangle CH, \ NH$$

è possibile solamente una forma tautomera,

$$C_6H_4 \langle CH_2 \rangle CH, \ N$$

nel caso dei pirroli le forme tautomere diventano due:

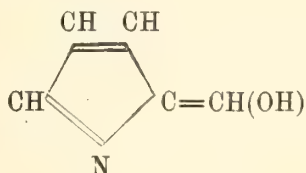
$$CH\ CH,\ CH \langle \ \rangle CH_2,\ N \qquad CH\ CH_2,\ CH \langle \ \rangle CH,\ N \ ,$$

[1] Liebig's Annalen, *236*, 153.

dalle quali possono derivare due composti ossimetilenici:

```
        CH   CH                          CH   C=CH(OH)
       ______                            ______
  CH<        >C=CH(OH)              CH<        >CH
       \    /                             \    /
         N                                  N
```

La prima rappresenta il caso dell'aldeide pirrolica, mentre invece la seconda corrisponde alle aldeidi indoliche (derivati β) ed alle aldeidi pirroliche 2-5-bisostituite, quali sarebbero quelle preparate da Plancher dal 2-5-dimetilpirrolo e dal 2-5-metilfenilpirrolo.

Diremo subito che le nostre esperienze sulla aldeide pirrolica di Bamberger e sopra il suo derivato N-metilato di Fischer hanno, più che altro, carattere orientativo, giacchè, trattandosi di sostanze fra le più difficilmente accessibili e costose, ovvero alterabilissime come l'aldeide di Fischer, erano ben piccole le quantità di prodotti che avevamo a nostre disposizione e, quindi, per il momento, dovemmo limitarci a seguire la parte qualitativa delle reazioni. riserbandoci a più tardi di completare le nostre ricerche anche dal lato quantitativo.

Per quanto riguarda l'α- pirrolaldeide, già Bamberger stesso aveva fatto notare come questo composto non presentasse molte delle reazioni che sono comuni alla maggior parte di queste sostanze: all'aria non si ossida, è inodora, non colora il reattivo di Schiff, non riduce il liquido di Fehling, non reagisce con l'acido benzolsolfoidrossammico come trovammo noi; pure in base al fatto che fornisce un fenilidrazone, una ossima, composto bisolfitico, che per ossidazione dà acido α-carbopirrolico, egli ad essa assegnò egualmente la struttura di una vera aldeide. Ma tenendo presente come ai derivati indolici spetta, come si è detto, con tutta probabilità la struttura di composti ossimetilenici, ne veniva naturale che anche al composto pirrolico fosse da assegnarsi la costituzione

```
        CH   CH
       ______
  CH<        >C=CH(OH)
       \    /
         N
```

la quale spiega molto meglio le anomalie di comportamente soprariferite.

Ed in favore di queste supposizione parla il fatto che questa sostanza, che si può preparare anche facendo reagire i formiati alcoolici in presenza di sodio sopra il pirrolo (come si fa per il caso del nitroso- e del nitropirrolo), ha anche la proprietà, finora non notata da altri, di fornire facilmente un *sale sodico*. La formazione di questo sale si può bene osservare aggiun-

gendo gr. 0,1 di aldeide pirrolica alla soluzione di gr. 0,023 di sodio nella minore possibile quantità di alcool assoluto. Si separa subito una massa bianca gelatinosa che poi si scioglie aggiungendo molto etere assoluto. Poco per volta vanno separandosi dal liquido minuti cristalli, i quali, dopo 1-2 giorni, si sono depositati sul fondo e sulle pareti della bevuta sotto forma di rosette incolore, che aderiscono fortemete nalla superficie del vetro.

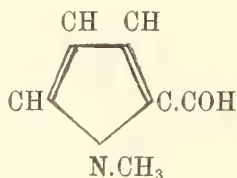
Evidentemente si tratta di una soluzione colloidale, da cui si separa la forma cristallina, stabile. Si decanta allora l'etere; i cristalli vengono ripetutamente lavati con altro etere assoluto, e, dopo averli seccati nel vuoto, si riprendono con qualche goccia di acqua, nella quale si sciolgono dando un liquido limpido ed incolore.

Facendo passare in questa soluzione una corrente di anidride carbonica, si separano goccie oleose che non tardano a rapprendersi in una massa cristallina: è l'aldeide di partenza che venne identificata per mezzo del punto di fusione e trasformandola nell'ossima, la quale seguendo le prescrizioni di Bamberger (bagno di acido solforico riscaldato a 140°), fonde esattamente a 160°. Come venne già detto, questa aldeide non reagisce con l'acido benzolsolfoidrossammico in soluzione alcalina.

Un comportamento diverso viene invece presentato dalla aldeide N-metilata:

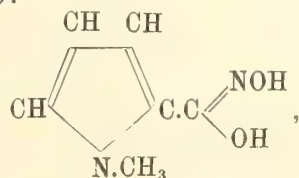
CH CH

CH C.COH

$N.CH_3$

insolubile negli alcali, che dalla prima facilmente si prepara facendo reagire il solfato di metile in presenza di potassa. In questo caso, all'azoto è unito un metile: manca perciò l'idrogeno mobile, e quindi è esclusa la tautomeria.

A questo riguardo, già Emilio Fischer aveva notato la grande differenza di comportamento che si riscontra fra questa aldeide ed il corrispondente derivato, non metilato, di Bamberger, il quale, a differenza dell'altra, è stabilissimo: l'α-pirroldeide è inodora; il suo metilderivato possiede invece l'odore dell'aldeide benzoica; queste differenze così notevoli avevano sùbito indotto il Fischer ad ammettere una diversità di struttura fra le due sostanze, ed egli suppose che *nell'aldeide pirrolica debba esistere una relazione fra l'idrogeno immidico ed il gruppo aldeidico, che non risulta manifesta per mezzo delle attuali formule di costituzione.* Si comprende subito che queste considerazioni di E. Fischer coincidono perfettamente con le conclusioni alle quali, alcuni anni prima, eravamo pervenuti noi studiando le aldeidi β-indoliche e l'aldeide pirrolica; e fino da allora, come prima si è

detto, venne per la prima volta formulata la relazione fra idrogeno immidico e gruppo aldeidico alla quale Fischer accenna, ammettendo che queste sostanze invece che vere aldeidi, debbano venire considerate come composti ossimetilenici; solamente in questo modo si può spiegare la loro formazione dai formiati alchilici e sodio, e la loro proprietà di fornire sali. Non solo, ma nel mentre, come si è visto, l'aldeide pirrolica di Bamberger si mostra indifferente rispetto all'acido benzolsolfoidrossammico, la corrispondente aldeide metilata di Fischer, conformemente a quanto avevamo preveduto ed in modo simile a quanto fanno la maggior parte delle vere aldeidi, reagisce con questa sostanza per dare un prodotto che senza dubbio deve considerarsi come l'acido idrossammico:

```
     CH   CH
    //‾‾‾‾\\
CH<          >C.C<NOH
    \      /         \OH   ,
      N.CH3
```

il quale, con percloruro di ferro, si colora dapprima in rosso, che per successiva aggiunta di reattivo passa al violetto e finalmente all'azzurro, con un lieve accenno al violaceo. In causa della piccola quantità di aldeide di cui noi potevamo disporre e a causa della sua grande alterabilità, non ci fu ancora possibile di isolare l'acido idrossammico che si è formato, il quale a sua volta deve essere molto instabile; estraendo infatti con etere acetico il liquido alcalino saturato con anidride carbonica, si ottiene un olio bruno, impregnato di cristalli, che fornisce in modo intenso le reazioni degli acidi idrossammici; ma questa reazione va facendosi man mano più debole e, dopo un paio di giorni, è scomparsa. Per meglio assicurarci, però, che le caratteristiche reazioni avute col percloruro fossero realmente dovute ad un acido idrossammico della serie pirrolica, ci preparammo l'*acido α-pirrolidrossammico*, facendo reagire nel solito modo l'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico con soluzione alcoolica di idrossilammina in presenza di alcoolato sodico.

Dapprima si lascia a temperatura ordinaria, e nel domani si bolle a ricadere per una diecina di minuti; si separa così il sale sodico, che venne raccolto su filtro alla pompa, lavato con etere ed infine sciolto in acqua che poi si satura con anidride carbonica. Si estrae allora con etere acetico, il quale, per evaporazione, lascia un residuo che si ricristallizza da etere solforico.

Si ottengono così prismetti brillanti, lievemente colorati in roseo, che fondono a 112-113°, decomponendosi con forte sviluppo gassoso.

gr. 0,1549 di sostanza diedero c. c. 30,3 di azoto a 24°,5 e 754 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_5H_6N_2O_2$
N	22,27	22,22

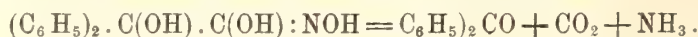
Con percloruro di ferro fornisce le stesse colorazioni del precedente: prima rosso, poi violetto, ed infine azzurro lievemente violaceo. Con acetato di rame dà un precipitato cristallino di colore verde giallastro, costituito dal sale corrispondente.

Derivati di ossialdeidi.

Ancora qualche anno addietro, venne dimostrato [1] che talune ossialdeidi, la glicolica e la glicerica, reagiscono facilmente con l'acido di Piloty per dare i corrispondenti acidi idrossammici, mentre invece la reazione riesce negativa con l'eritrosio, arabinosio e glucosio, segno che queste ultime sostanze, come d'altra parte anche altre ricerche hanno confermato, più non contengono inalterato nella loro molecola il residuo aldeidico.

L'acido idrossammico avuto dall'aldeide glicerica dà marcatissima la reazione con percloruro di ferro: e per trattamento con acetato di rame precipita il sale di rame, che negli alcali si scioglie con colorazione prima violetta e poi d'un azzurro caratteristico, che molto rassomiglia a quella del liquido di Fehling. Ma l'acido libero è molto instabile e si presenta sotto forma di un sciroppo, molto denso, che nell'essiccatore lentamente si decompone con sviluppo gassoso. Siccome torna molto difficile di studiarne i prodotti di decomposizione, così giudicammo opportuno di preparare i derivati idrossammici di altri acidi ossidrilati, tali, però, che i composti in cui si scindono potessero venire caratterizzati in modo facile e sicuro. Uno di tali acidi si sarebbe potuto ottenere facendo reagire l'acido benzolsolfoidrossammico sopra l'aldeide mandelica, recentemente preparata da Evans e Parkinson [2]; ma siccome si tratta di una preparazione piuttosto complicata, l'ottenemmo in modo più facile da acido mandelico ed idrossilammina, e nello stesso modo ci procurammo anche l'acido benzilidrossammico.

Le reazioni di questi due acidi presentano una grande rassomiglianza con quello ottenuto dall'aldeide glicerica: con percloruro di ferro dànno la stessa colorazione rosso vinosa; con acetato di rame forniscono un precipitato verde-chiaro; le soluzioni alcaline dei due acidi, con una traccia di sale di rame dànno una intensa colorazione violetta, molto simile a quella del biureto. Per riscaldamento, entrambi si decompongono: dall'acido benzilidrossammico si forma benzofenone, ammoniaca ed anidride carbonica e perciò la reazione si potrà rappresentare per mezzo dell'eguaglianza:

$$(C_6H_5)_2 . C(OH) . C(OH) : NOH = C_6H_5)_2 CO + CO_2 + NH_3 .$$

Dal derivato mandelico si ha in modo analogo benzaldeide, sebbene il rendimento sia minore, senza dubbio perchè una parte della stessa reagisce

[1] Questi Rendiconti, vol. XVII (1908), 360.
[2] Journ. Americ. Chem. Soc. *35* (1913), 1770.

con l'ammoniaca che contemporaneamente si forma. Nella decomposizione del composto glicerico era del pari da aspettarsi una aldeide, la quale però per la piccola quantità di prodotto che avevamo a nostra disposizione, finora non riuscimmo ad afferrare. Ma da quanto si è detto risulta egualmente in modo non dubbio che questi acidi idrossammici presentano molti caratteri che li fan rassomigliano fra loro e che non sono comuni a quelli derivati da aldeidi prive di ossidrile.

Ognuno vede che la decomposizione di questi acidi idrossammici in composti carbossilici, aldeidi o chetoni, che contengono un atomo di carbonio in meno dell'aldeide di partenza, rammenta quella che possono subire le ossime degli aldosi, le quali, come ha trovato A. Wohl, perdendo successisivamente acqua ed acido cianidrico forniscono aldosi che contengono un atomo di carbonio in meno. Rammentando, inoltre, che l'acido cianidrico può fornire ossido di carbonio ed ammoniaca, l'analogia apparisce più evidente ancora.

Acido benzilidrossammico. Quantità equimolecolari di idrossilammina, etere metilico dell'acido benzilico e sodio sciolto in alcool assoluto, vennero per 24 ore lasciate a temperatura ordinaria. Trascorso questo tempo, si aggiunge acqua la quale determina la separazione di una parte dell'etere benzilico rimasto inalterato e che si raccoglie su filtro. Il liquido, acidificato con acido acetico, si tratta con acetato di rame, e così si separa il sale di rame, sotto forma di un precipitato verde-pisello, che viene lavato con acqua e poi asciugato nel vuoto.

Per mettere in libertà l'acido, si può acidificare con acido solforico diluito e poi estrarre con etere acetico, ovvero anche si sospende il sale di rame in alcool e vi si fa passare una corrente di idrogeno solforato; siccome il solfuro di rame si separa allo stato colloidale, è necessario di evaporare l'alcool nel vuoto sopra acido solforico, e poi riprendere il residuo con benzolo bollente. Si ottengono così aghettini incolori, brillanti, che a 139° si decompongono con sviluppo gassoso.

gr. 0,1118 di sostanza diedero c. c. 5,7 di azoto a 6°,2 e 748 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}NO_3$
N	6,13	5,76

Con acido solforico concentrato, l'acido benzilidrossammico si colora in rosso-mattone fugace, a differenza dell'acido benzilico che dà colorazione rosso-porpora persistente. Come si è già accennato, la soluzione alcalina di questo acido ([1]) con traccie di sali di rame dà una colorazione violetta;

([1]) Dalla soluzione alcalina questo acido, come anche gli altri acidi idrossammici, viene posto in libertà dall'anidride carbonica. Ciò sta in buona armonia con le ricerche eseguite da A. Thiel e R. Strohecker (Berliner Berichte, 45 [1914], 945) sulla forza dell'acido carbonico. Questi chimici trovarono per la sua costante il valore $K = 5{,}0.10^{-4}$,

con molto sale di rame si ha un precipitato grigio violaceo. Per riscaldamento, come si è detto prima, si decompone: si sviluppano ammoniaca ed anidride carbonica, e rimane indietro un olio che purificato da etere di petrolio, mostrò essere benzofenone. Il sale di rame ottenuto nel modo prima descritto, all'analisi mostrò di non essere costituito da un prodotto unico. Abbiamo in più modi cercato di purificarlo, senza però riuscire nell'intento; evidentemente l'ossidrile alcoolico favorisce anche la formazione di altri sali la cui composizione è diversa dalla normale.

Il sale di rame ha la proprietà caratteristica di sciogliersi con grande facilità nei solventi anidri, quali cloroformio, etere, etere acetico, acetone, benzolo e toluolo. Per riscaldamento verso 160°, esso pure si decompone con formazione di benzofenone.

Acido mandelidrossammico. Facendo reagire a caldo l'etere etilico dell'acido mandelico con idrossilammina ed alcool in presenza di alcoolato sodico, il prodotto che dovrebbe formarsi si decompone completamente in benzaldeide e sali ammoniacali. Perciò, come nel caso precedente, dovemmo operare a freddo, lasciando cioè il miscuglio, dapprima raffreddato con acqua perchè tende a riscaldarsi, fino al giorno successivo a temperatura ordinaria. Nel domani, il liquido venne diluito con acqua, acidificato con acido acetico e poi trattato con acetato di rame; si separa così il sale di rame colorato in verde chiaro. Anche in qnesto caso, per avere l'acido libero, si trattò con idrogeno solforato il sale sospeso in alcool: e la massa, evaporata nel vuoto sopra acido solforico, venne esaurita con alcool caldo. Si attengono così laminette splendenti, che a 147° fondono con decomposizione.

gr. 0,1683 di sostanza diedero c. c. 12,6 di azoto a 20°.1 e 758 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_8H_9NO_3$
N	8,69	8,38

Il prodotto è pochissimo solubile in benzolo, anche a caldo; nell'alcool metilico si sciogliо meglio che nell'etere. Si scioglie pure nell'acqua bollente, ma contemporaneamente si avverte l'odore dell'aldeide benzoica. Anche questo acido si colora in violetto in presenza di alcali e di sali di rame. Per riscaldamento fornisce del pari benzaldeide che venne caratterizzata trasformandola nella azina

$$C_6H_5.CH=N.N.=CH.C_6H_5,$$

che, purificata da etere petrolio, fuse nettamente a 92°.

---

da cui risulta che questo acido è più del doppio più forte dell'acido formico ($K=2,14.10^{-4}$), in modo conforme alla sua costituzione, ma contrariamente però a quanto prima si ammetteva. Le costanti degli acidi idrossammici, a quanto noi sappiamo, non sono state ancora determinate; ma senza dubbio si tratta di acidi molto deboli e, in ogni caso assai meno forti degli acidi carbossilici da cui derivano.

Il sale di rame ha la composizione $C_8H_7NO_3Cu$.

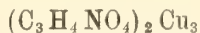
gr. 0,3295 di sale diedero, per riscaldamento, gr. 0,1131 di ossido di rame.

	Trovato	Calcolato
Cu	27,42	27,81

Anche il sale di rame per riscaldamento fornisce benzaldeide.

Acido glicerinidrossammico. Invece di adoperare direttamente l'aldeide glicerica, che difficilmente si può avere allo stato di purezza, preferimmmo di partire dalla soluzione acquosa di questa sotanza che si ottiene agevolmente, idrolizzando il corrispondente acetale secondo le norme suggerite da A. Wohl (¹). La soluzione di aldeide in tal modo preparata partendo da gr. 7 di acetale, venne trattata con gr. 7 di acido benzolsolfoidrossammico e circa 5 gr. di potassa, sciolti in poca acqua; dopo un pò di tempo, il liquido venne riscaldato, poi filtrato, e, dopo averlo acidificato con acido acetico, venne trattato con acetato di rame. Precipito così il sale colorato in verde-erba che si lava accuratamente con acqua e poi si secca nel vuoto sopra acido solforico. Si ottengono, così, circa gr. 6 di sale di rame, un rendimento molto soddisfacente. Trattando il sale di rame, sospeso in alcool, con idrogeno solforato, e poi evaporando l'alcool nel vuoto, si estrae poi dal residuo l'acido per mezzo dell'alcool metilico. Per evaporazione del solvente nel vuoto sopra acido solforico, rimane uno sciroppo che, invece di solidificare, lentamente si decompone sviluppando bollicine di gas. Per riscaldamento, la decomposizione avviene d'un tratto, ed in modo quasi esplosivo. Bollito con acido solforico diluito, si idrolizza e fornisce idrossilammina. Con percloruro di ferro si colora in rosso vinoso; con alcali e sale di rame, come si è già detto, dà un liquido violetto che, per aggiunta di altro sale di rame, passa all'azzurro. Però queste reazioni vanno facendosi sempre più deboli in causa della decomposizione che subisce l'acido allo stato libero; ed anche la quantità di sale di rame che si riottiene per trattamento con acetato di rame, diventa sempre minore.

Venne tentata uua determinazione di rame sul sale così riprecipitato: ne risulterebbe che alla salificazione ha preso parte anche uno degli ossidrili alcoolici. Si ebbe infatti 45,14 % di rame, mentre per un sale della forma

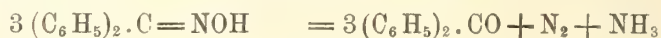
$$(C_3H_4NO_4)_2Cu_3$$

si calcola 44,70 %. Ma il risultato non si può considerare come definitivo, giacchè, come si è detto, non abbiamo la sicurezza di essere partiti da un prodotto puro. Giudicammo superfluo di seguitare le esperienze sopra un prodotto così costoso, tanto più che erano risultate egualmente bene evidenti

(¹) Berliner Berichte, *31* (1898), 1800.

le analogie di comportamento di questo acido con i due altri precedentemente descritti.

A proposito della decomposizione che questi acidi subiscono per azione del calore, crediamo opportuno di richiamare l'attenzione sopra un errore in cui è caduto il referente del « Chemisches Zentralblatt » (1) nel fare il riassunto del lavoro *Sopra la nuova decomposizione delle ossime* da noi pubblicato nello scorso anno (2).

Noi abbiamo stabilito che l'ossima benzofenone, ed altre analogamente costituite, quando vengano riscaldate, si decompongono nettamente in benzofenone, azoto ed ammoniaca secondo l'eguaglianza:

$$3\,(C_6H_5)_2.C{=}NOH \quad = 3\,(C_6H_5)_2.CO + N_2 + NH_3$$

senza che avvenga la minima formazione di benzanilide, in seguito a trasposizione di Beckmann. Invece, il referente del Zentralblatt traduce che « una parte dell'ossima subisce la trasposizione di Beckmann, e perciò si sottrae alla decomposizione », vale a dire ci attribuisce una asserzione che rappresenta precisamente il contrario di quanto noi abbiamo trovato e pubblicato. D'altra parte, le nostre esperienze sono state recentemente confermate anche da A. Kötz ed O. Wunstorf nel loro lavoro sull'azione del calore sopra le chetossime (3).

Matematica. — *Problema del parallelepipedo rettangolo nel caso dell'elasticità ereditaria.* Nota I della dott.ssa Angela Maria Molinari, presentata dal Corrispondente A. Di Legge (4).

In una Nota pubblicata nel Giornale di matematiche di Battaglini (5), ho dato le formule risolutive dei problemi fondamentali tipici relativi alle deformazioni del parallelepipedo rettangolo.

Mi propongo di esporre come le formule da me trovate possano combinarsi con quelle dell'ing. Giorgi (6), relative alla teoria dell'elasticità ereditaria, per ricavarne le soluzioni del problema del parallelepipedo anche nel caso in cui il materiale abbia elasticità ereditaria. Tale eredità suppongo

(1) Chemisches Zentralblatt *84* (1913). II, pag. 962.

(2) Questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., pag. 735.

(3) Journal für prak. Chemie (II) *88* (1913), 519.

(4) Pervenuta all'Accademia il 14 agosto 1914.

(5) Molinari, *Problemi di equilibrio elastico relativi al parallelepipedo rettangolo ed alla piastra isotropa* (Giorn. di mat. di Battaglini, vol. 51, 1913, pp. 315-334).

(6) G. Giorgi, *Sui problemi dell'elasticità ereditaria* (Rend. R. Accad. Lincei, 1912, pp. 412-418); id., *Sugli operatori funzionali ereditarii* (ibid., 1912, pp. 683-687). Nel seguito del lavoro indicherò queste Note con A e B.

sia del tipo *normale*, cioè esprimibile con formule indipendenti dalla scelta dell'origine dei tempi; è questo il caso interessante per le applicazioni, e implica solo l'ipotesi che il materiale sia di natura invariabile col tempo ([1]).

Indichiamo con S il campo limitato dal parallelepipedo, e con σ l'insieme delle facce; siano poi σ_1, σ_1'; σ_2, σ_2'; σ_3, σ_3' rispettivamente le coppie di faccie normali ad O_x, O_y, O_z, assi coordinati aventi l'origine nel centro del parallelepipedo.

Supponiamo conosciute al contorno, e date come funzioni del tempo, le componenti tangenziali degli spostamenti (u, v, w) e la componente normale della forza (T), cioè

$$\left\{\begin{array}{llll} T_1(t), & v(t), & w(t) & \text{sulle facce } \sigma_1, \sigma_1', \\ u(t), & T_2(t), & w(t) & \text{sulle facce } \sigma_2, \sigma_2', \\ u(t), & v(t), & T_3(t) & \text{sulle facce } \sigma_3, \sigma_3'. \end{array}\right.$$

Il problema di determinare il valore degli spostamenti in un punto qualsiasi (x_1, y_1, z_1) del campo, si riduce ([2]) alla ricerca di

$$\Theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}.$$

Essa è data, nel caso non ereditario, da

$$\Theta(x_1, y_1, z_1) = \frac{1}{4\pi(K + 2L)} V,$$

dove V è un'espressione che contiene solamente i dati al contorno e le coordinate, mentre K ed L sono i coefficienti di elasticità.

In virtù di un teorema, dimostrato dall'ing. Giorgi ([3]), per passare dal caso non ereditario a quello ereditario (purchè si tratti di eredità normale), basta, in luogo di K ed L numerici, sostituire gli operatori simbolici

$$\left\{\begin{array}{l} \overline{K}(\Delta) = K - \int_0^\infty K_1(\vartheta)\, e^{-\vartheta\Delta}\, d\vartheta \\ \overline{L}(\Delta) = L - \int_0^\infty L_1(\vartheta)\, e^{-\vartheta\Delta}\, d\vartheta, \end{array}\right.$$

dove K, L, L_1, K_1, sono rispettivamente quantità e segni di funzioni note

([1]) G. Giorgi, *Sul calcolo delle soluzioni funzionali originate dai problemi di elettrodinamica* (Assoc. elettrotecnica italiana, Atti, vol. IX, 1905, fasc. 6°, art. 4); e più specialmente nella Nota citata A, art. 2, pag. 414.

([2]) Cfr. mia Nota citata, pp. 315-319.

([3]) Cfr. Nota A, pag. 417, n. 5.

dall'esperimento o peculiari del corpo, e dove $\Delta = \frac{\partial}{\partial t}$ è il simbolo operativo della derivazione.

Applicando questa regola si ha la soluzione espressa sotto la forma simbolica:

(1) $$\Theta(x_1, y_1, z_1, t) =$$
$$= \frac{1}{4\pi\left[K - \int_0^\infty K_1(\vartheta)\, e^{-\vartheta\Delta}\, d\vartheta + 2\left(L - \int_0^\infty L_1(\vartheta)\, e^{-\vartheta\Delta}\, d\vartheta\right)\right]} V(t),$$

in cui V viene a contenere il tempo, perchè i dati al contorno si suppongono funzioni arbitrarie di t.

Per interpretare questa formula, occorre studiare l'operatore rappresentato da

$$F(\Delta) = \frac{1}{4\pi\left[K - \int_0^\infty K_1(\vartheta)\, e^{-\vartheta\Delta}\, d\vartheta + 2\left(L - \int_0^\infty L_1(\vartheta)\, e^{-\vartheta\Delta}\, d\vartheta\right)\right]}.$$

Poniamo:

$$\begin{cases} 4\pi K + 8\pi L = a \\ 4\pi K_1(\vartheta) + 8\pi L_1(\vartheta) = \psi(\vartheta) \\ \int_0^\infty \psi(\vartheta)\, e^{-\vartheta\Delta}\, d\vartheta = \Psi(\Delta); \end{cases}$$

allora l'operatore $F(\Delta)$ prenderà la forma

$$F(\Delta) = \frac{1}{a - \Psi(\Delta)},$$

dove $\Psi(\Delta)$, in virtù della formula scritta, è la trasformata di Laplace della $\psi(\vartheta)$; la a è una costante, mentre $\psi(\vartheta)$ gode delle stesse proprietà della funzione descritta col medesimo simbolo dall'ing. Giorgi [1]: la $\Psi(\Delta)$, per conseguenza, ha le proprietà esposte per la omonima funzione nella citata Nota B.

Si tratta di riconoscere e discutere le proprietà dell'operatore simbolico espresso da $F(\Delta)$. Queste proprietà, in virtù della teoria degli operatori, dipendono tutte dalla *forma* analitica che avrebbe la $F(\Delta)$, qualora Δ, anzichè un simbolo d'operazione $\left(\Delta = \frac{\partial}{\partial t}\right)$, rappresentasse una variabile complessa $\Delta = \xi + i\eta$.

Dalle dimostrazioni, di cui nella citata Nota B, sappiamo che $\Psi(\Delta)$ è una funzione analitica, regolare nel semipiano $\xi > 0$, e che tende a zero

[1] Cfr. Nota citata A, pag. 413, n. 3.

nelle direzioni $\pm i\infty$. Di qui risulta che l'operatore $F(\Delta)$, in queste direzioni, assume il valore asintotico $\frac{1}{a}$: cioè $F(\Delta)$ non è un *operatore diffusivo* (¹). Conviene dunque scriverlo sotto la forma

$$F(\Delta) = \frac{1}{a} + \frac{\Psi(\Delta)}{a^2 - a\Psi(\Delta)},$$

di modo che, sostituendo nella (1), si ha il risultato espresso sotto la forma

$$\Theta(x_1, y_1, z_1, t) = \frac{1}{a}V(t) + \frac{\Psi(A)}{a^2 - a\Psi(\Delta)}V(t). \tag{2}$$

Il primo termine $\frac{1}{a}V(t)$, che rappresenta l'effetto iniziale, è quello stesso che si presenta nel caso non ereditario e che trovasi discusso nella mia Nota sopra citata.

Resta da discutere il secondo termine; in esso, l'operatore $\frac{\Psi(\Delta)}{a^2 - a\Psi(\Delta)}$, riguardato sotto la fittizia forma di una funzione di variabile complessa, tenderebbe a zero nelle direzioni $\Delta = \pm i\infty$: quindi è operatore diffusivo. Di più, per evidenti e necessarie condizioni fisiche a cui ogni elasticità ereditaria deve soddisfare (l'effetto segua sempre e non preceda la causa), esso verifica in ogni caso la *condizione di successione* (²). La sua interpretazione esplicita può dunque darsi sotto la forma

$$\frac{\Psi(\Delta)}{a^2 - a\Psi(\Delta)}V(t) = \int_0^\infty S(\vartheta)\, V(t-\vartheta)\, d\vartheta, \tag{3}$$

dove la funzione $S(\vartheta)$, o *funzione generatrice* dell'operatore suddetto, è determinata da

$$S(\vartheta) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty}^{+i\infty} \frac{\Psi(\omega)}{a^2 - a\Psi(\omega)}\, e^{\omega\vartheta}\, d\omega, \tag{4}$$

e questi integrali sono, nel nostro caso, sempre determinati e convergenti.

Il problema è dunque completamente risoluto, ed il calcolo della funzione $S(\vartheta)$ dipende da due quadrature.

In quanto ai dati sperimentali da assumere e ai mezzi di calcolo da usare per la effettiva esecuzione numerica di quadrature di questo tipo, si possono applicare, con poche modificazioni, i metodi esposti nella citata Nota B dell'ing. Giorgi.

(¹) Cfr. Heaviside, *Electromagnetic theory*, vol. II (London, 1899), passim; e Giorgi, Nota citata, *Sul calcolo* ecc., art. 26.

(²) Cfr. Nota citata A, formule (7) e (8), pag. 418; e Nota citata *Sul calcolo* ecc., art. 32.

Meccanica. — *Sul problema dei due corpi nel campo gravitazionale di Ritz con potenziale newtoniano ritardato.* Nota di G. Pavanini, presentata dal Socio T. Levi-Civita [1].

1. L'ipotesi che le azioni a distanza si propaghino con velocità infinita sembra contrastare con le recenti speculazioni della meccanica, la quale tende, come già in elettrodinamica, a sostituire la legge di Newton con equazioni differenziali che tengano conto della velocità di propagazione della gravitazione [2].

Alcuni autori, come, per esempio, Lehmann-Filhés [3] ed Hepperger [4], tentarono di determinare gli effetti dovuti a tale velocità nel moto dei corpi celesti; ma non poterono giungere a conclusioni positive, poichè le loro equazioni dipendevano in modo essenziale dagli elementi del moto assoluto. Hepperger poi fu condotto a ritenere la velocità di propagazione della forza gravitazionale superiore a 500 volte quella della luce, nel mentre si è tratti ormai a considerare la prima velocità comparabile con la seconda.

Recentemente i sigg. Abraham ed Einstein proposero una nuova teoria della gravitazione suggerita dal principio di relatività, nella quale la velocità della luce si fa dipendere dalla gravitazione.

In due Note, che ebbi l'onore di presentare all'Accademia [5], ho preso in esame il problema dei due corpi nel campo gravitazionale, suggerito dai due insigni geometri. I risultati raggiunti non potevano però dirsi del tutto soddisfacenti per la nuova teoria, poichè « l'assoluto, cacciato dallo schema elettromagnetico, riappariva proprio là dove, con la meccanica classica, era scomparso da secoli ».

Nella presente Nota mi propongo di trattare un problema del tipo di quello ora accennato.

Fra le leggi di propagazione che sono state considerate in elettrodinamica è, senza alcun dubbio, particolarmente notevole quella che si fonda sulla sostituzione dei *potenziali ritardati* ai potenziali ordinarii.

Nel mentre alcune leggi, per esempio quelle di Weber e di Riemann, furono oggetto di applicazioni al moto dei corpi celesti, l'impiego dei po-

[1] Pervenuta all'Accademia il 27 luglio 1914.

[2] Cfr. per es. M. Abraham, *Una nuova teoria della gravitazione*, Nuovo Cimento, ser. VI, vol. IV.

[3] Lehmann-Filhés, Astronomische Nachrichten, n. 2630, 1884.

[4] Hepperger, Sitzungsberichte der Matematische Classe, Vienna, 1888.

[5] *Prime conseguenze di una recente teoria della gravitazione*, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXI, 2° sem. 1912; e vol. XXII, 1° sem. 1913.

tenziali ritardati in astronomia non fu per anco discusso, ed è perciò che io mi permetto di farne un primo esperimento trattando il problema dei due corpi con il potenziale ritardato proposto dal sign. Levi-Civita [1].

Però, per quanto si riferisce al modo di propagarsi della gravitazione, adotto l'immagine nuova, presa dalla teoria dell'*emissione* e suggerita dal principio di relatività, che fu considerata dal Ritz [2]. Suppongo, cioè, che un punto materiale emetta onde gravitazionali di velocità radiale costante, formanti, in un istante successivo a quello di emissione, una sfera, il centro della quale sia animato dalla stessa velocità che aveva il punto materiale all'istante dell'emissione.

Stabilisco le equazioni che reggono, in tali circostanze, il moto relativo di uno dei due corpi rispetto all'altro, accontentandomi di tener conto dei termini di secondo grado, rispetto al rapporto fra la velocità dei corpi, e quella di propagazione della gravitazione.

Anzichè tentare, però, l'integrazione rigorosa di tali equazioni, preferisco (ciò che è sufficiente per lo scopo astronomico) interpretare i termini addizionali che in esse si presentano come componenti di una forza perturbatrice, e determinare le variazioni che essa produce sugli elementi del moto col solito metodo di Lagrange.

Questi termini addizionali provengono da un potenziale che è funzione dell'accelerazione del centro di gravità del sistema dei due corpi. Così, neppure in questo caso il moto assoluto può essere evitato. È tuttavia notevole il fatto, che la funzione perturbatrice da me dedotta, non dipende dalla velocità del corpo attraente (come neanche da quello attratto), e quindi le equazioni del moto sono ben più semplici di quelle che avevo ottenute nelle Note ricordate.

Non prive di interesse mi sembrano poi le ultime conclusioni alle quali arrivo; cioè, nel campo gravitazionale indicato dal Ritz, non vi sono disuguaglianze secolari di secondo ordine nel problema dei due corpi con potenziale newtoniano ritardato [3].

(1) Cfr. *Sul campo elettromagnetico generato dalla traslazione uniforme di una carica elettrica*, Nuovo Cimento, ser. V, vol. VI, 1903.

(2) Cfr. *Oevres* [Paris, Gauthier-Villars, 1911], Memoria XVIII (*Recherches critiques sur l'électrodinamique générale*), parte II, § 1.

(3) Lo stesso Ritz dedica un paragrafo del suo lavoro sopra ricordato allo studio della gravitazione; però, sia nel metodo sia nei risultati, la mia ricerca differisce essenzialmente da quella del Ritz. Questi, infatti, ricorrendo al criterio delle azioni ponderomotrici elettrodinamiche, presenta una nuova espressione della forza relativa alle azioni fra due cariche elettriche, che permette di eliminare il moto assoluto e di spiegare tutti i fenomeni elettrodinamici finora osservati. Nel caso in cui le velocità delle cariche siano piccole in confronto a quella della luce, semplifica detta espressione introducendo l'immagine di cui io faccio uso nella presente Nota. È questa forza poi che egli applica al problema dei due corpi, supponendone uno immobile, ciò che gli permette di giungere ad

2. *Ipotesi.* — Consideriamo una massa M animata da un movimento noto, ed un punto Q sul quale agisce la forza newtoniana dovuta alla massa M. Se O rappresenta la posizione occupata dalla massa M in un generico istante t, allora, secondo la legge di Newton, il potenziale unitario delle azioni esercitate da M su Q sarebbe $\frac{1}{\overline{OQ}}$.

Introducendo l'ipotesi che le azioni a distanza si propaghino con velocità finita, si deduce invece, in conformità a quanto ha stabilito il sign. Levi-Civita [1], come espressione del potenziale,

$$V = \frac{1}{\sigma} - A \frac{d \frac{1}{\sigma}}{dA},$$

dove A rappresenta il valore inverso della suddetta velocità, e σ la distanza del punto potenziato Q, non precisamente da O, ma da quella posizione anteriore della massa M, donde azioni, propagantisi con velocità $\frac{1}{A}$ arrivano in Q proprio nell'istante considerato.

In tal modo V è l'espressione del *potenziale newtoniano ritardato*, e la costante $\frac{1}{A}$ indica la velocità con la quale si propaga la gravitazione (velocità eguale a quella della luce).

Le azioni emesse dalla massa M nell'istante $\bar{t}$, precedente a t, propagandosi con la stessa velocità radiale $\frac{1}{A}$, si distribuiranno, nell'istante t, sopra una sfera di raggio Δ definito dalla relazione

$$\Delta = \frac{1}{A}(t - \bar{t}).$$

Supponiamo, col Ritz [2], che il centro C di questa sfera si muova anch'esso con moto uniforme nella direzione, e con la velocità che aveva M all'istante $\bar{t}$. Allora in V si deve ritenere $\sigma = \overline{CQ}$, poichè tutto procede

---

un sistema di equazioni integrabili per quadrature. Io, invece, più semplicemente faccio uso dei due concetti di *potenziale ritardato*, e di *ipotesi balistica* ed ottengo così delle equazioni ben distinte da quelle del Ritz. In particolare, nella condizione in cui si è posto questo autore (sole immobile), sono condotto a delle equazioni, che, a differenza di quelle del Ritz, coincidono in tutto con quelle del moto ellittico.

(1) Cfr. loc. cit., pag. 20.

(2) Cfr. loc. cit., pag. 373. Questa ipotesi corrisponderebbe all'ammettere che in ogni istante da M partissero delle particelle gravitazionali, nello stesso modo che si immagina vengano espulse delle particelle luminose nella teoria dell'emissione della luce.

come se la massa M occupasse nell' istante $\bar{t}$ la posizione C, e l'azione da essa emanata si propagasse in linea retta con la velocità $\frac{1}{A}$.

3. *Espressione del potenziale.* — Consideriamo, ora, due corpi che designeremo, come le loro masse, con m_0 ed m, che occupino, in un generico istante t e rispetto ad un sistema di assi fissi, le posizioni $P_0(\xi_0, \eta_0, \zeta_0)$, $P(\xi, \eta, \zeta)$. Indichiamo con r la distanza $\overline{P_0 P}$: sia cioè

$$r^2 = (\xi - \xi_0)^2 + (\eta - \eta_0)^2 + (\zeta - \zeta_0)^2 .$$

Cominciamo dallo studiare l'azione esercitata da m_0 su m. A tal uopo rappresentiamo con $\bar{P}_0$ la posizione occupata da m_0 in un istante $\bar{t}$ anteriore a t; con $\bar{\xi}_0, \bar{\eta}_0, \bar{\zeta}_0$ le coordinate di $\bar{P}_0$, e con $\bar{\xi}'_0, \bar{\eta}'_0, \bar{\zeta}'_0$ le componenti della velocità di m_0 relativa a $\bar{t}$. Adottando le ipotesi enunciate nel numero precedente, il centro C_0 della sfera delle azioni emesse da m_0 nell' istante $\bar{t}$ viene ad avere per coordinate (nell' istante t)

$$[\xi_0] = \bar{\xi}_0 + (t - \bar{t})\, \bar{\xi}'_0 \,,\quad [\eta_0] = \bar{\eta}_0 + (t - \bar{t})\, \bar{\eta}'_0 \,,\quad [\zeta_0] = \bar{\zeta}_0 + (t - \bar{t})\, \bar{\zeta}'_0 .$$

L'equazione adunque di questa sfera è

$$(1) \qquad \varrho^2 = (\xi - [\xi_0])^2 + (\eta - [\eta_0])^2 + (\zeta - [\zeta_0])^2 ;$$

(in tal modo è $\overline{C_0 P} = \varrho$, e quindi la distanza $\overline{CQ}$ del numero precedente coincide con ϱ).

Fissiamo ora l' istante t e la corrispondente posizione P di m. Ad esso possiamo coordinare l' istante d' emissione $\bar{t}$ e la conseguente posizione $\bar{P}_0$ di m_0, in modo che le azioni partite da $\bar{P}_0$ arrivino in P proprio al momento assegnato. Ciò si ottiene tenendo conto della (1) e della relazione, già ricordata,

$$\varrho = \frac{1}{A}(t - \bar{t}) .$$

In base a questa, le coordinate di C_0, calcolate non tenendo conto che dei termini di secondo ordine rispetto al rapporto fra la velocità di m_0 e quella di propagazione della gravitazione, divengono

$$(2) \quad [\xi_0] = \xi_0 - \frac{A^2}{2} \varrho^2 \xi''_0 \,,\quad [\eta_0] = \eta_0 - \frac{A^2}{2} \varrho^2 \eta''_0 \,,\quad [\zeta_0] = \zeta_0 - \frac{A^2}{2} \varrho^2 \zeta''_0 \,,$$

nelle quali $\xi''_0, \eta''_0, \zeta''_0$ rappresentano le componenti dell'accelerazione di m_0 riferita all' istante t.

In conseguenza delle (2), dalla (1) otteniamo

$$\varrho^2 = r^2 + A^2 \varrho^2 \{ (\xi - \xi_0)\, \xi''_0 + (\eta - \eta_0)\, \eta''_0 + (\zeta - \zeta_0)\, \zeta''_0 \} ,$$

od anche (sostituendo a ϱ^2, nel termine che contiene A^2 a fattore, il suo valore in prima approssimazione)

$$\varrho^2 = r^2 + A^2 r^3 w_{0r},$$

dove w_{0r} indica la componente dell'accelerazione di m_0, secondo la retta $\overline{m_0 m}$.

Nei limiti di approssimazione impostici, abbiamo pure

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{r} - \frac{A^2}{2} w_{0r}. \tag{3}$$

Se con U rappresentiamo il potenziale della forza che sollecita m, tenendo conto di quanto dicemmo nel numero precedente, arriviamo alla conclusione

$$U = fm_0 \left(\frac{1}{r} + \frac{A^2}{2} w_{0r}\right), \tag{4}$$

(f = costante di Gauss).

Con procedimento del tutto analogo a quello ora seguìto, possiamo determinare l'azione esercitata da m su m_0. Indicando con U_0 il potenziale relativo ad m_0, e con w_r la componente dell'accelerazione di m secondo la retta $\overline{m_0 m}$, si ottiene

$$U_0 = fm \left(\frac{1}{r} - \frac{A^2}{2} w_r\right). \tag{4'}$$

Così abbiamo dedotto le espressioni dei potenziali, relativi ai due corpi considerati, nelle condizioni che ci siamo imposte. In essi, i diversi elementi si riferiscono tutti all'istante attuale (t). È notevole il fatto che non si presentano termini di primo ordine in A.

4. *Equazioni del moto.* — Le equazioni che definiscono il moto di m sono

$$\xi'' = \frac{\partial U}{\partial \xi}, \quad \eta'' = \frac{\partial U}{\partial \eta}, \quad \zeta'' = \frac{\partial U}{\partial \zeta},$$

mentre il moto di m_0 è determinato dalle equazioni analoghe

$$\xi_0'' = \frac{\partial U_0}{\partial \xi_0}, \quad \eta_0'' = \frac{\partial U_0}{\partial \eta_0}, \quad \zeta_0'' = \frac{\partial U_0}{\partial \zeta_0}.$$

Per la (4), il primo gruppo di equazioni si riduce a

$$\tag{5} \left\{\begin{aligned} \xi'' &= -fm_0 \frac{\xi - \xi_0}{r^3} - fm_0 \frac{A^2}{2r^2} \{(\xi - \xi_0) w_{0r} - r\xi_0''\}, \\ \eta'' &= -fm_0 \frac{\eta - \eta_0}{r^3} - fm_0 \frac{A^2}{2r^2} \{(\eta - \eta_0) w_{0r} - r\eta_0''\}, \\ \zeta'' &= -fm_0 \frac{\zeta - \zeta_0}{r^3} - fm_0 \frac{A^2}{2r^2} \{(\zeta - \zeta_0) w_{0r} - r\zeta_0''\}; \end{aligned}\right.$$

e per la (4′), il secondo gruppo si presenta sotto la forma

$$(5')\quad \left\{ \begin{aligned} \xi_0'' &= fm\,\frac{\xi-\xi_0}{r^3} - fm\,\frac{A^2}{2r^2}\{(\xi-\xi_0)\,w_r - r\xi''\}\,, \\ \eta_0'' &= fm\,\frac{\eta-\eta_0}{r^3} - fm\,\frac{A^2}{2r^2}\{(\eta-\eta_0)\,w_r - r\eta''\}\,, \\ \zeta_0'' &= fm\,\frac{\zeta-\zeta_0}{r^3} - fm\,\frac{A^2}{2r^2}\{(\zeta-\zeta_0)\,w_r - r\zeta''\}\,. \end{aligned} \right.$$

Da queste equazioni deduciamo quelle che esprimono il moto di m rispetto ad m_0. A questo fine assumiamo un sistema di assi paralleli agli assi fissi ed avente l'origine in m_0. Se x, y, z, indicano le coordinate di m nel nuovo sistema, abbiamo

$$x = \xi - \xi_0 \quad , \quad y = \eta - \eta_0 \quad , \quad z = \zeta - \zeta_0\,,$$

e, quindi, $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

Poniamo ancora

$$\left\{ \begin{aligned} m\xi + m_0\xi_0 &= (m + m_0)\,X\,, \\ m\eta + m_0\eta_0 &= (m + m_0)\,Y\,, \\ m\zeta + m_0\zeta_0 &= (m + m_0)\,Z\,; \end{aligned} \right.$$

così X, Y, Z, vengono ad essere le coordinate del centro di gravità del sistema dei due corpi m_0, m.

Le cercate equazioni del moto di m rispetto ad m_0 si ottengono sottraendo le (5′) dalle (5); tenuto conto delle formule di posizione, esse sono

$$(6)\quad \left\{ \begin{aligned} x'' + \frac{k^2}{r^3}\,x &= \frac{f^2A^2}{2k^2r^2}\{(m^2 - m_0^2)\,(W_r x - r\lambda) + 2mm_0(a_r x - rx'')\}\,, \\ y'' + \frac{k^2}{r^3}\,y &= \frac{f^2A^2}{2k^2r^2}\{(m^2 - m_0^2)\,(W_r y - r\mu) + 2mm_0(a_r y - ry'')\}\,, \\ z'' + \frac{k^2}{r^3}\,z &= \frac{f^2A^2}{2k^2r^2}\{(m^2 - m_0^2)\,(W_r z - r\nu) + 2mm_0(a_r z - rz'')\}\,, \end{aligned} \right.$$

nelle quali λ, μ, ν rappresentano le componenti dell'accelerazione del centro di gravità del sistema dei due corpi considerati; W_r ed a_r le componenti secondo la retta $\overline{m_0 m}$ rispettivamente di detta accelerazione e di quella di m; ed infine $k^2 = f(m + m_0)$.

Le equazioni (6) si possono presentare anche sotto altra forma. Perciò poniamo

$$F = \frac{k^2}{r} \quad , \quad \Phi = \frac{f(m_0 - m)}{2}\,A^2\,W_r\,,$$

e risolviamo le (6) rispetto ad x'', y'', z''. Nell'ordine d'approssimazione prefissatoci, avremo in definitiva

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{\partial(F + \Phi)}{\partial x}, \quad \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\partial(F + \Phi)}{\partial y}, \quad \frac{d^2z}{dt^2} = \frac{\partial(F + \Phi)}{\partial z}.$$

Siamo così condotti a concludere che nelle nostre ipotesi il moto di m relativo ad m_0 dipende da forze conservative, il potenziale delle quali si compone di due termini: uno (F) rappresenta l'ordinario potenziale newtoniano; l'altro (Φ) può considerarsi la *funzione perturbatrice* del moto preso in esame. Questa funzione dipende, fatta astrazione dagli elementi di posizione e dalle masse, unicamente dall'accelerazione del sistema dei due corpi.

Per $A = 0$, cioè per una propagazione istantanea della gravitazione, Φ si annulla, e siamo quindi condotti all'ordinario moto ellittico. Ma siamo pure condotti al moto ellittico anche quando si considerano due corpi di egual massa, oppure quando si ritiene uniforme il moto del centro di gravità del sistema di m e m_0, o, più semplicemente, nell'ipotesi che la componente dell'accelerazione di detto sistema secondo la retta $\overline{m_0 m}$ sia costantemente nulla.

5. *Le disuguaglianze secolari.* — Esaminiamo, in ogni caso, quali sono le perturbazioni degli elementi del moto ellittico prodotte dalla forza derivante dal potenziale Φ. Questo studio si compie agevolmente, servendosi delle equazioni che dànno le variazioni delle costanti arbitrarie. Per l'uso di tali equazioni è necessario conoscere le componenti S, T, W della forza perturbatrice rispettivamente secondo la direzione del raggio vettore, della normale a questo raggio contenuta nel piano dell'orbita osculatrice, e della normale a questo piano.

Con tutta facilità si ottiene [1]

$$S = 0,$$
$$T = -\frac{f(m_0 - m)}{2r} A^2(\sigma_1 \operatorname{sen} w + \sigma_2 \cos w),$$
$$W = \frac{f(m_0 - m)}{2r} A^2 \sigma_3,$$

nelle quali $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ sono le componenti dell'accelerazione del sistema dei due corpi m_0 e m secondo i nuovi assi, quando questi occupano la posizione perielia; e w rappresenta l'*anomalia vera*.

Supponiamo, poi, che $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ non variino col tempo: ammettiamo cioè che sia costante l'accelerazione del sistema dei due corpi. Sostituendo allora nelle equazioni, ben note, che dànno le variazioni delle costanti

[1] Per brevità ho omesso questo ed i successivi calcoli. Essi si conducono in modo identico, per es., agli analoghi da me svolti nella seconda delle Note ricordate.

$a, e, \varphi, \theta, \varpi, \varepsilon$ (cioè: *semiasse maggiore, eccentricità, inclinazione, longitudine del nodo, longitudine del perielio, longitudine media all'epoca* 0), alle componenti S, T, W i loro valori soprascritti, assumendo w come variabile di integrazione, integrando, e non tenendo conto che dei termini secolari, siamo condotti alle relazioni

$$\delta a = \delta e = \delta\varphi = \delta\theta = \delta\varpi = \delta\varepsilon = 0\,.$$

Questi risultati confermano quanto già avevamo asserito: le nostre ipotesi, cioè, non conducono a nessuna disuguaglianza secolare di secondo ordine rispetto al rapporto fra la velocità dei corpi e quella di propagazione dell'azione newtoniana.

Fisica. — *Il campo elettrico nello spazio di Hittorf-Crookes e la scomposizione elettrica delle righe spettrali.* Nota di Antonino Lo Surdo, presentata dal Corrisp. A. Garbasso [1].

La scomposizione delle righe spettrali per effetto del campo elettrico, si può osservare direttamente nei tubi di scarica [2], in quella regione che va dal catodo al limite tra lo spazio oscuro di Hittorf-Crookes, e il secondo strato di luminosità negativa, e che per brevità chiamerò spazio oscuro.

I valori che può assumere il campo elettrico nello spazio oscuro, dipendono essenzialmente dalla caduta di potenziale catodica, cioè la differenza di potenziale complessiva fra il catodo ed il limite dello spazio oscuro; dalla lunghezza di detto spazio, e dalla legge colla quale il potenziale è in esso distribuito.

La caduta catodica. — Essa risulta indipendente dalla pressione del gas e dalla intensità della corrente che passa nel tubo di scarica, finchè non tutto il catodo è coperto dallo strato di luminosità negativa. In tali condizioni la caduta catodica si chiama normale e dipende dalla natura del gas e dal materiale degli elettrodi: per l'idrogeno puro con elettrodi di alluminio essa venne trovata di 168 volts [3].

Col crescere della corrente, la luminosità negativa si estende sul catodo fino a coprirlo tutto o a raggiungere le pareti del tubo se esse ne limitano la sua superficie: allora comincia a crescere anche la caduta catodica, che può assumere valori grandissimi come quelli che occorrono nel caso nostro.

[1] Pervenuta all'Accademia il 17 luglio 1914.

[2] Ant. Lo Surdo, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXII, serie 5ª, 2° sem., fasc. 12°, seduta del 21 dicembre 1913; vol. XXIII, 1° sem., fasc. 4°, seduta del 15 febbraio 1914.

[3] Warburg, Wied. Ann., XL, pag. 1 (1890).

La seguente relazione, che lega la caduta di potenziale catodica K, in queste condizioni, alla intensità C della corrente alla pressione del gas p, ed all'area f del catodo, venne data da Stark [1]:

$$K = K_n + \frac{k}{pf^{\frac{1}{2}}} (C - xpf)^{\frac{1}{2}}, \tag{1}$$

K_n indica la caduta normale, k e x sono due costanti. Indico ora con $\varDelta K$ l'aumento di caduta oltre il valore normale, con $s = \frac{C}{f}$ la densità di corrente di catodo, e scrivo:

$$\varDelta K = \frac{k}{p} (s - xp)^{\frac{1}{2}}.$$

Da qui si vede subito che, ammessa come valida la formola di Stark, l'aumento della caduta catodica, per una certa pressione, dipende solo dalla densità di corrente sul catodo: quindi nei tubi larghi si può ottenere la stessa caduta dei tubi sottili, quando si aumenta la intensità di corrente proporzionalmente alla sezione.

La lunghezza dello spazio oscuro. — La lunghezza dello spazio catodico aumenta al diminuire della pressione.

Secondo Ebert [2], vale la reazione $dp^m = d_0$, dove l'esponente m è minore o uguale ad uno, e d_0 è una costante.

J. J. Thomson [3], dalle esperienze di Ebert, ricava invece che la lunghezza dello spazio può essere espressa nella forma $d = b + \frac{b}{p}$ [4] valida solo per pressioni p superiori ad un certo valore (la pressione critica di Ebert), che però non risulta ben definito dalle esperienze fatte finora, poichè pare che dipenda dalle dimensioni del catodo e da quelle del tubo [5].

La lunghezza dello spazio oscuro non dipende dal diametro dei tubi, nel caso in cui l'elettrodo piano riempie completamente la sezione. Le esperienze che mi hanno condotto a questo risultato, le ho fatte adoperando un tubo della forma rappresentata nella figura 1, col quale è possibile di far passare la scarica attraverso catodi di dimensione diversa, mantenendo costante la pressione del gas.

[1] J. Stark, Physikalische Zeitschrift, III, pag. 274 (1890); J. J. Thomson, *Conduction of electricity through gases*, 2nd Edition, 1906, pag. 542.

[2] Wied. Ann., *69*, pag. 200 (1899).

[3] *Conduction of electricity through gases*, 2nd edition, pag. 545.

[4] a e b sono due costanti.

[5] Ebert, *Verhandlungen d. Deutschen Physikal. Gesellschaft*, Jahrg. 2 (1900), pag. 104.

Nella parte centrale si trova una lamina AB di alluminio, che fa da anodo; lateralmente sono saldati i sei tubi cilindrici *a*, *b*, *c*, *d*, *f*, *g*, della stessa lunghezza: in ognuno di questi è un elettrodo a faccia piana, la quale riempie completamente la sezione.

Il tubo veniva mantenuto in comunicazione con una pompa Gaede e con un serbatoio di gas, mediante una semplice disposizione per mandarvi dell'idrogeno e mantenervi la pressione opportuna.

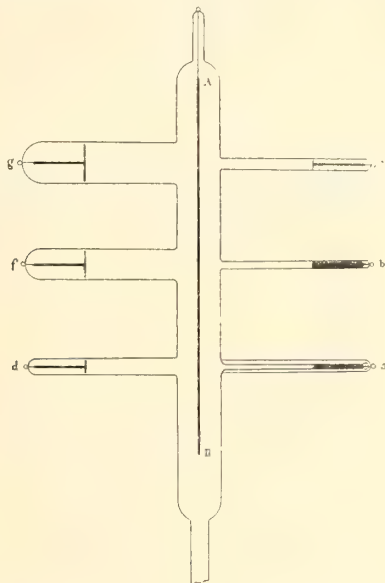



Fig. 1.

Come elettromotore mi serviva la solita batteria di 5000 piccoli accumulatori: l'intensità della corrente veniva opportunamente regolata mediante tubi di acqua interposti nel circuito. L'elettrodo positivo era collegato sempre con A; il negativo successivamente con i sei elettrodi laterali. Il diametro dei sei rami cilindrici aveva i seguenti valori:

tubi	*a*	*b*	*c*	*d*	*f*	*g*
mm.	1.8	2,7	4,6	9,4	20,5	27,0

Facendo variare entro ampî limiti la corrente e la pressione, ho osservato che la lunghezza dello spazio catodico, ad una data pressione, è quasi indipendente dalla sezione del tubo.

La lunghezza dello spazio oscuro dipende dalla intensità della corrente che passa nel tubo [1]. Secondo Schuster, cresce lievemente colla corrente: Wehnelt invece ha trovato che diminuisce. J. J. Thomson crede che la

[1] J. J. Thomson, loc. cit., pag. 547.

lunghezza dello spazio oscuro abbia un certo valore stazionario quando la intensità della corrente varia intorno ad un certo valore; e cresce o decresce colla corrente, secondo che questa è da una parte o dall'altra del suo valore particolare.

Però nelle condizioni delle esperienze da me fatte, con tubi cilindrici sottili e catodo esteso per tutta la sezione, variando ampiamente la corrente (per. es., da 0,5 a 2 milliampères in un tubo di 1,7 mm. di diametro), io non mi sono accorto di una sensibile variazione della lunghezza dello spazio oscuro; essa risultava, nel caso riferito, costantemente di circa 2,2 mm.

Una indagine particolare su questo fenomeno si presenta non scevra di interesse.

L'intensità del campo elettrico nello spazio oscuro alle diverse distanze del catodo. — Dalle classiche esperienze di Schuster [1], si deduce che il campo nello spazio di Hittorf-Crookes varia con legge esponenziale

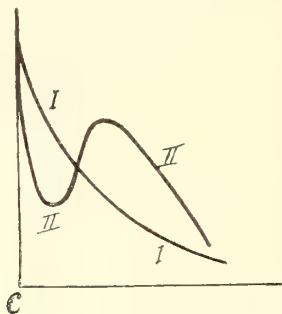



Fig. 2.

(curva 1 della fig. 2, nella quale sulle ascisse sono riportate le distanze dal catodo e secondo le ordinate i corrispondenti valori dell'intensità del campo).

Graham [2] ha trovato invece un altro andamento (curva II, fig. 2).

Il campo decresce molto rapidamente davanti al catodo, e raggiunge un minimo; poi cresce fino ad un massimo, e quindi torna a decrescere più lentamente. Skinner ha trovato che quasi tutta la caduta è localizzata nello strato vicinissimo al catodo, e che è piccolissima nel resto dello spazio oscuro. J. J. Thomson crede che quest'ultimo risultato sia dovuto al fatto che i fili delle sonde collocate nello spazio oscuro non prendevano il potenziale del gas nel punto in cui erano collocati. Infatti le esperienze di Strachan riferite dal Thomson [3], nelle quali l'intensità del campo si de-

[1] Proc. Royal Soc., XLVII, pag. 526, 1890.
[2] Wied. Ann., LXIV, pag. 49, 1898.
[3] J. J. Thomson, loc. cit., pag. 532.

termina mediante la deviazione che subisce un pennello di raggi catodici attraversando normalmente lo spazio oscuro a diverse distanze del catodo, dànno dei risultati che accordano con quelli di Schuster e di Graham, nel senso che la forza elettrica, pur crescendo rapidamente vicino al catodo, ha sempre valori notevoli nel resto dello spazio oscuro.

Rimane la divergenza fra i risultati di Schuster e quelli di Graham. Wehnelt [1], ripetendo le esperienze di Graham, non ha trovato il minimo della curva 2, che può essere spiegato con un difetto di allineamento dei fili esploranti, poichè le superficie equipotenziali nello spazio oscuro non sono piani paralleli alla faccia del catodo.

La distanza fra le componenti dello righe spettrali decomposte per effetto del campo elettrico, è, secondo Stark, proporzionale alla forza elettrica. Ebbene, questa scomposizione nello spazio oscuro con tubi ad idrogeno ci può quindi dare direttamente il diagramma della forza elettrica in funzione della distanza dal catodo [2].

Quando si proietta sulla fenditura di uno spettroscopio l'immagine dello spazio catodico di un tubo ad essa parallelo ogni componente ha la forma della curva che rappresenta, in assi ortogonali e con unità corrispondenti, la relazione fra l'intensità del campo elettrico, riportata secondo un asse perpendicolare alla fenditura e quindi alla riga non decomposta, e le distanze del catodo riportate sulla riga stessa presa come asse.

Nelle prove fotografiche ed all'osservazione diretta, quando il tubo è parallelo alla fenditura, la scomposizione delle righe spettrali mostra sempre una configurazione ad Y; la riga non decomposta, e quindi l'asse delle distanze dal catodo, è verticale e coincide colla parte inferiore della Y, e ognuno dei rami inclinati, cioè ogni componente (per le vibrazioni parallele al campo elettrico le componenti sono sempre due e divergono di più), rappresenta la distribuzione del campo. Il punto di convergenza corrisponde al limite dello spazio oscuro. Queste componenti risultano quasi rettilinee, quindi se ne deduce che il campo ha un andamento che si avvicina di più a quello di Schuster (curva I, fig. 2) e che si può ritenere, in prima approssimazione, lineare.

Il campo elettrico e il diametro dei tubi. — Se il potenziale nello spazio oscuro varia colla distanza x dal catodo seguendo una legge costante indipendente dalla lunghezza d: cioè se è

$$V = K f\left(\frac{x}{d}\right),$$

[1] J. J. Thomson, loc. cit., pag. 541.

[2] A. Lo Surdo, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXIII, serie 5^a, fasc. 5^o, seduta del 1^o marzo 1914.

per modo che il campo risulta

$$-\frac{dV}{dx} = -\frac{K}{d} f'\left(\frac{x}{d}\right),$$

l'intensità del campo elettrico sarà tanto maggiore, per uno stesso valore di x/d, quanto più piccola è la lunghezza dello spazio oscuro.

Ora, come ho già accennato, la forma delle componenti delle righe spettrali, decomposte in differenti condizioni, ci indica che la legge di variazione si può ritenere, in prima approssimazione, lineare. L'esperienza riferita avanti, mostra d'altra parte che, a parità di pressione, la lunghezza dello spazio catodico non dipende dalla sezione del tubo.

Ed allora, ricordando la formula di Stark, si può concludere che campi elettrici ugualmente intensi si possono ottenere nello spazio oscuro anche con tubi larghi, quando si aumenta la intensità della corrente proporzionalmente alla sezione riempita dal catodo.

Nelle mie esperienze ho sempre adoperato tubi sottili; ma dalle considerazioni ora esposte risulta che lo stesso effetto si potrebbe ottenere con tubi larghi. Però difficoltà di ordine pratico ci fanno preferire i tubi sottili. La corrente riscalda notevolmente il catodo e le pareti del tubo; la dissipazione del calore sviluppato avviene evidentemente con maggiore facilità nei tubi sottili che hanno maggiore superficie di contatto coll'esterno.

Coi tubi del diametro di mm. 1,5, nelle mie esperienze, bastava una intensità di circa un milliampère; ma se avessi voluto adoperare tubi di 15 mm., avrei dovuto far passare 100 milliampères per ottenere lo stesso campo. Con una caduta di 7000 volts la potenza, che prima era di 7 watt, ora sarebbe diventata di 700 watt, più di un cavallo-vapore.

E non sarebbe poi facile avere a disposizione una corrente tanto intensa, a potenziali altissimi.

Chimica. — *Sulla composizione dell'olio essenziale dell'assenzio italiano* [1]. Nota del dott. V. Paolini e di R. Lomonaco, presentata dal Corrisp. A. Peratoner [2].

L'*Artemisia absinthium* L. è una pianta erbacea che vive sui monti dell'Europa centrale e meridionale e dell'Asia occidentale; molto spesso è coltivata per i bisogni commerciali.

Per distillazione col vapor d'acqua l'erba fresca fornisce un olio essenziale un po' denso, verde, e qualche volta anche bleu, di odore piccante e persistente.

Leblanc [3] per primo isolò con la distillazione frazionata dell'essenza un liquido incoloro bollente verso 200°, al quale assegnò la formula $C_{10}H_{16}O$ e che fu più tardi riconosciuto di natura chetonica.

Uno studio completo si deve ai Chimici della Casa Schimmel nel laboratorio di New Jork [4].

Secondo i risultati delle loro accurate ricerche l'essenza di assenzio contiene: 1° un chetone, già denominato da Beilstein e Kupfer, Absintolo; 2° un alcool secondario $C_{10}H_{18}O$, sia allo stato libero, sia sotto forma di etere acetico, palmitico, isovalerianico; 3° del Fellandrene; 4° del Cadinene; 5° un olio bleu di composizione non definita.

Semmler [5] per primo richiamò l'attenzione sulla identità dell'Absintolo col tanacetone e la Tujone, i chetoni riscontrati nell'olio di tanaceto e nell'olio di Tuja.

Dalla semplice ispezione della formula del Semmler ormai generalmente accettata per il Tujone si deduce l'esistenza di tre atomi di carbonio asimmetrici

$$
\begin{array}{l}
H\overset{*}{C}-CH(CH_3)\text{———}CO \\
\;\;|\;\;\diagdown^{*}\qquad\qquad\quad | \\
H_2C-\underset{*}{C}[CH(:CH_3)_2]-CH_2
\end{array}
$$

e se ne deduce l'esistenza di tutta una serie di Tujoni strutturalmente identici e pur fisicamente isomeri.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

(2) Pervenuta all'Accademia il 15 agosto 1914.

(3) Compt. rend. 21, (1845), 379.

(4) Schimmel, aprile 1897, 51.

(5) BB. 25 (1892), 3350.

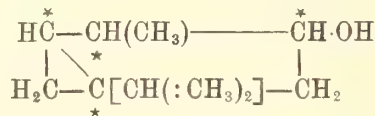
Infatti da ricerche recenti del Wallach [1] risulta che in realtà esistono almeno due Tujoni fisicamente isomeri, un α Tujone levogiro, ed un β Tujone destrogiro; entrambi questi isomeri si accompagnano nell'olio di tanaceto, nell' *artemisia absintium*, nell'olio di salvia e nell'olio di Tuja; con la sola differenza che nei primi tre prevale il β chetone destrogiro, nell'ultimo l' α chetone sinistrogiro; l'uno e l'altro chetone si lascia nettamente caratterizzare dai rispettivi semicarbazoni ed in parte sono anche reciprocamente trasformabili.

Tutti questi chetoni per riduzione danno l'alcool secondario corrispondente, l'alcool tujlico o tanacetilico; vicino all'alcool tanacetilico di riduzione và ricordato l' alcool tanacetilico scoperto nei diversi olii eterei, sia allo stato libero, sia sottoforma di eteri composti (acetico, isovalerianico e palmitico) [2].

E se si considera la grande diffusione del composto chetonico, il Tujone o Tanacetone, lo stato naturale dell'alcool tanacetilico è fuori discussione, perchè tale alcool nell'attività fisiologica delle piante è semplicemente un precursore del tanacetone.

Da numerose osservazioni dovute specialmente a Charabot [3] risulta che nell'attività fisiologica delle piante i naturali precursori dei chetoni sono appunto gli alcool secondarî essendo questi destinati ad ossidarsi allorchè in un secondo periodo dell'attività vitale, i processi respiratorî prendono il sopravvento sui processi di assimilazione. Avuto riguardo a queste considerazioni è logico anche pensare che ognuno dei due Tujoni ricavati dai diversi olii essenziali, possa avere in natura come progenitore un alcool tuilico diverso da quello che si può ottenere in laboratorio con i diversi processi di riduzione.

In conseguenza di ciò appare chiaro che un alcool tanacetilico, il quale provenga indifferentemente della riduzione dell' α, o β Tujone, sia almeno una miscela di due alcool tujlici, uno levogiro, l'altro destrogiro, senza tener conto che nella riduzione si viene a formare ancora un altro atomo di carbonio asimmetrico

$$\begin{array}{l} H\overset{*}{C}—CH(CH_3)———\overset{*}{C}H\cdot OH \\ \;|\;\diagdown^{*} \qquad\qquad\qquad\quad | \\ H_2C—\underset{*}{C}[CH(:CH_3)_2]—CH_2 \end{array}$$

e per conseguenza, per gli alcool tujlici la teoria fa prevedere un numero di isomeri superiore a quello dei chetoni. Già un semplice sguardo ai carat-

[1] Annalen. 336-247 (1904).

[2] Schimmel. aprile 1897, 51.

[3] Compt. Rend. 130, pag. 923. Bl. III 23, pag. 474 (1900).

teri fisici dell'alcool tanacetilico di varia provenienza suggerisce l'idea di una miscela di almeno 2 isomeri.

Così, ad es., i diversi Autori non danno numeri coincidenti per la densità, e per il punto di ebollizione, e la discrepanza è specialmente notevole per ciò che riguarda la deviazione ottica, avendosi infatti per il potere rotatorio dell'alcool tanacetilico valori discordi oscillanti da un minimo

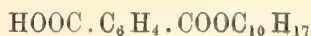
$$[\alpha]O = + 45°,47'$$

ad un massimo

$$[\alpha]O = + 69°,49'$$

Già Semmler [1] anteriormente alle ricerche del Wallach aveva osservato che il prodotto di riduzione del tanacetone fosse un miscuglio di alcooli tanacetilici isomeri. L'ipotesi del Semmler trovò la conferma sperimentale nelle ricerche di Tschugaeff sui Tujeni [2].

Facendo agire sul sale sodico dell'alcool tanacetilico (dal tanacetone) solfuro di carbonio e joduro di metile Tschugaeff ottenne un derivato xantogenico un po' colorato in azzurro che non si può avere allo stato cristallizzato, ma che deve però costituire un miscuglio di due xantogenati, perchè nella distillazione secca prendono origine due diversi idrocarburi terpenici, un tanacetene levogiro α, ed un tanacetene isomero destrogiro β. Tuttavia nelle letteratura dell'alcool tujlico non era menzionato alcun tentativo diretto alla separazione dei due alcool isomeri. Solo recentemente Paolini [3] studiando il prodotto di reazione dell'alcool tanacetilico (di riduzione) con l'anidride ftalica, e che per ragioni di analogia doveva costiuire un miscuglio di almeno due ftalati, mediante un procedimento di precipitazioni frazionate, e più tardi di cristallizzazioni frazionate, arrivava ad isolare un etere ftalico destrogiro dal p. f. 120°, della composizione rispondente alla formula di uno ftalato acido di tujle

$$HOOC . C_6H_4 . COOC_{10}H_{17}$$

e che doveva considerarsi come sostanza unica, perchè comunque ricristallizzato non mutava affatto il suo punto di fusione, nè il suo potere rotatorio specifico.

Per saponificazione di questo etere ricavò un alcool destro tanacetilico puro che si differenziava subito dall'alcool di partenza per il suo potere rotatorio notevolmente più elevato,

$$[\alpha]_D = + 114°,67'$$

che aveva tutti i caratteri di sostanza unica, di un puro isomero ottico.

(1) BB. 34, pag. 708 (1901).
(2) BB. *33*. 318; *34*. 2276; *37*. 1481.
(3) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XX, 1° sem., fasc. 10°.

Questo alcool fu chiamato alcool β tujlico, corrispondente al β tujone. Nelle acque madri risultanti dal procedimento di isolamento dell'alcool β tujlico si accumulava mano mano tutto l'etere ftalico corrispondente ad un alcool tujlico meno fortemente destrogiro, se non addirittura levogiro.

Difatti poco dopo Tschugaeff [1] isolava l'alcool levogiro, solido, con $\alpha_D = - 9°,12'$ l'alcool α tujlico. Questa osservazione la quale dimostra che gli alcool tanacetilici di riduzione costituiscono una miscela di almeno due individui chimici, doveva lasciare concepire un sospetto simile anche per l'alcool dell'assenzio, malgrado che esso costituisca un prodotto naturale. Infatti dalle frazioni bollenti a 208°,210°, con $[\alpha] = + 22°,20'$ Paolini [2] potè isolare un alcool tujlico destrogiro diverso dal β tujlico di riduzione, i cui caratteri non lasciavano dubbio sulla natura di individuo chimico. Il procedimento era sostanzialmente identico a quello descritto par l'alcool β tujlico. Il prodotto grezzo di eterificazione con anidride ftalica, dopo ripetute cristallizzazioni da benzina del petrolio, dava uno ftalato acido puro con $[\alpha]_D = + 2°,28'$ p. f. 95°, 96° invariabile per ulteriori cristallizzazioni. L'etere acido per saponificazione dette l'alcool con $[\alpha]_D = + 50°,01'$ e che fu chiamato δ tujlico.

La variabilità notevole dei valori di $[\alpha]_D$ riguarda evidentemente una variabilità di composizione derivante da miscele di parecchi individui chimici; qualcuno di questi può prendere più o meno sviluppo, in relazione con le condizioni di clima e di suolo, e col grado di maturità della pianta, influendo così notevolmente sulla composizione della miscela.

Mettendo in relazione i risultati ottenuti studiando da una parte gli alcool tanacetilici di riduzione provenienti dal tanacetone dell'olio di tanaceto o di tuja, e dall'altra gli alcool tanacetilici naturali dell'assenzio francese con le osservazioni dello Charabot, riguardanti nell'attività fisiologica delle piante i diversi processi di formazione di alcool terpenici, di terpeni, di aldeidi, e di chetoni, abbiamo esteso le nostre ricerchè all'olio essenziale di assenzio italiano [3].

L'erba fresca venne raccolta nella località denominata Torre Marancio nelle vicinanze di Roma dove cresce coltivata per usi commerciali.

Alla distillazione in corrente di vapor d'acqua fornisce 0,46 % di olio di colore bruno verdognolo facilmente scorrevole, di odore non sgradevole, solubile in alcool a 80°, non completamente solubile nella benzina di petrolio.

L'indice di acidità è praticamente nullo. La determinazione del rapporto fra alcool tujlico ed acetato di tujle fu dedotta dalla saponificazione dell'essenza tanto primitiva che acetilata.

(1) BB. *45*. 1 (1293) 1912.

(2) Rend. della R. Accademia dei Lincei, vol. XXI. 1° sem., fasc. 90

(3) Cogliamo l'occasione per ringraziare la Casa Schimmel e C'. di Lipsia che gentilmente, per invito del prof. A. Peratoner direttore dell'Istituto, eseguì la distillazione dell'essenza.

Da numerose analisi si calcola in media il 21 % di acetato corrispondente a 16, 5% di alcool, ed un totale di 48 % di alcool libero ed eterificato.

Nelle diverse qualità di assenzio del commercio che abbiamo studiato di confronto, la quantità di alcool tujlico oscilla attorno al 25 %; ad ogni modo mai superiore al 30 %; numeri che si accordano molto bene con quelli dati da altri ricercatori ([1]).

In tutte queste determinazioni ci servivamo molto vantaggiosamente come indicatore dell'azzurro alcalino (4,5 cm.) che in ambiente acido è azzurro, in ambiente alcalino rosso cipolla ([2]). Nelle frazioni di essenza bollenti attorno a 200 abbiamo isolato il tujone allo stato di semicarbazone. Confrontando la quantità di alcool tujlico dedotta dalla saponificazione quantitativa, sia dell'essenza acetilata che primitiva, con la quantità di tujone che si può calcolare dal rispettivo semicarbazone, siamo arrivati alla conclusione che nell'assenzio italiano, mentre si arricchisce notevolmente la frazione alcoolica, la frazione chetonica diminuisce, vale a dire nell'attività vitale della pianta i processi di assimilazione prevalgono sui processi respiratorî.

Risultati identici abbiamo ottenuto studiando l'olio essenziale ricavato dalla distillazione dell'*artemisia absinthium* coltivata nelle vicinanze di Perugia.

L'essenza saponificata (indice di saponificazione) fu distillata frazionatamente nel vuoto e poscia a pressione ordinaria.

Si ebbero così quattro frazioni distinte: quelle bollenti fra 160° e 170° di natura terpenica: una frazione superiore bollente a 200° di natura chetonica: una terza che passa fra 210° e 215° di natura alcoolica; finalmente le frazioni che bollono fra 206° e 280° di colore azzurro.

Tujone. — Fu isolato allo stato di semicarbazone. Gm. 10 di essenza bollente a 200° veniva sciolta in 50 c. c. di alcool, ed alla soluzione alcoolica si aggiungeva una soluzione acquosa di gm. 10 di cloridrato di semicarbazide e gm. 10 di acetato sodico sciolti rispettivamente in 20 c. c. di acqua. Anche dopo lungo riposo il liquido rimane limpido: per aggiunta di acqua si separa un magma molle che viene assoggettato alla distillazione col vapor d'acqua, per allontanare l'essenza di natura indifferente.

Il residuo della distillazione dopo raffreddamento si rapprende in una massa solida compatta.

Dopo ripetute cristallizzazioni frazionate dall'alcool metilico si ottiene ben cristallizzato il semicarbazone fusibile a 176°, con $[\alpha]_D = + 220°,00'$, cioè il puro semicarbazone del β tujone. Nelle acque madri rimane un miscuglio che contiene ancora il semicarbazone del β tujone mescolato però

([1]) Schimmel. aprile 1897, 51; Charabot, A. ch. VII; 212 61 (1900).

([2]) Guareschi, Enciclopedia di chimica G. K. pag. 621.

col semicarbazone dell' α tujone, come si rileva dal punto di fusione e dal potere rotatorio specifico delle diverse frazioni.

Rendimento massimo 10 %. L'assenzio francese contiene secondo Charabot [1] 35,40 % di tujone.

Alcool tujlico. — Dalle frazioni bollenti fra 210°, e 215°, con $[\alpha]_D = + 17°,00'$ abbiamo isolato un alcool tujlico destrogiro identico all'alcool δ tujlico isolato già da Paolini nell'assenzio francese. Il procedimento è quello già descritto per l'alcool β tujlico. Dal prodotto grezzo di eterificazione con anidride ftalica (che appena preparato è molle, e si consolida solo dopo lungo essicamento nel vuoto) dopo ripetute cristallizzazioni da benzina del petrolio, abbiamo ottenuto lo ftalato con acido puro $[\alpha]_D = + 2°, 28'$ e p. f. 95°, 96°, invariabile per ulteriore cristallizzazione. L'etere acido per saponificazione dà l'alcool con $[\alpha]_D = + 50°,01'$ l'alcool δ tujlico ricavato già da Paolini dall'assenzio francese.

Dalle acque madri riunite provenienti dalla lavorazione dello ftalato acido suddetto, dopo eliminazione del solvente, per saponificazione del prodotto residuale ormai incristallizzabile si ricava un liquido bollente a 209°, 210°, con $[\alpha]_D = + 25°, 00'$ diverso da quello di partenza e più basso di quello posseduto dal puro alcool δ tujlico.

Questo alcool con $[\alpha]_D = + 25°, 00'$ venne di nuovo eterificato, e l'etere acido molle sciropposo fu convertito nel sale di stricnina. Dal sale ripetutamente cristallizzato con etere acetico, p. f. 205°, 206°, per saponificazione con potassa alcoolica si ricavò un alcool meno fortemente destrogiro, senza con ciò volere escludere la presenza di piccole quantità di un alcool isomero sinistrogiro.

Nelle frazioni terpeniche bollenti fra 160°, 170°, abbiamo dimostrato la presenza del Fellandrene preparando il caratteristico nitroso derivato p. f. 105°, mentre dalle frazioni che bollono fra 260°, 280°, abbiamo isolato il Cadinene preparando il caratteristico dicloridrato fusibile a 117°, a 118°.

Ricerca degli acidi. — Le acque alcaline, rimaste indietro nella distillazione in corrente di vapore, contengono l'acido palmitico, acetico, isovalerianico, sotto forma di saponi di sodio. Dopo avere scacciato completamente l'alcool, rimane indietro un residuo abbondante, che si scioglie solo parzialmente nell'etere; la parte insolubile nel solvente è il sale sodico dell'acido palmitico che fu caratterizzato sia dal punto di fusione, sia dal sale di argento.

La soluzione acquosa dei sali separata dal residuo, fu neutralizzata ed evaporata a secchezza. Dalla massa disseccata furono estratti con alcool assoluto i sali sodici degli acidi acetico ed isovalerianico.

[1] Annales de Chemie et Phis., 7ª série, 21, pag. 264.

Dopo distillato il solvente, la soluzione acquosa del residuo viene resa nettamente acida con H_2SO_4 diluito, e distillato in corrente di vapore.

Si hanno così due strati: quello che galleggia, insolubile, di odore sgradevole, di acido isovalerianico, caratterizzato dal punto di ebollizione del suo etere etilico p. b. 135°, e lo strato inferiore acquoso che contiene acido acetico. La soluzione acida fu neutralizzata con soda, e l'acetato di soda trasformato in sale di argento. La determinazione dell'argento fornisce dei numeri in accordo con la formula $CH_3 . COO\,Ag$.

Conclusione. — L'essenza di assenzio italiano contiene;

1° Tujone, circa 10 %, miscuglio dell'isomero β-destrogiro, e dell'isomero α;

2° Alcool tujlico (circa 48 %), allo stato libero ed allo stato di etere acetico, isovalerianico, palmitico, miscuglio di almeno due individui chimici nel quale predomina l'alcool δ tujlico destrogiro;

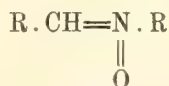
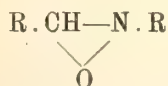
3° Fellandrene;

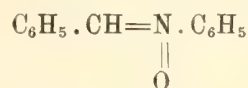
4° Cadinene;

5° Un olio bleu di composizione non definita.

Chimica. — *Nuove ricerche sopra gli eteri alchilici di alcune ossime* [1]. Nota I del dott. Luigi Alessandri, presentata dal Socio A. Angeli [2].

Nella Nota pubblicata nel 1911 sotto il titolo *Ricerche sopra gli eteri N-fenilici delle ossime* [3] vennero comunicate alcune considerazioni ed esperienze dirette a stabilire la struttura da assegnarsi agli eteri N-alchilici delle ossime, e venne dimostrato come, delle due formule strutturali per essi proposte,

$$R.CH\text{—}N.R \ (\text{con ponte } O) \qquad\qquad R.CH{=}N.R \ (N{=}O)$$

quest'ultima solamente spiega tutte le reazioni loro già conosciute ed il comportamento di essi col reattivo di Barbier-Grignard, che forma appunto l'argomento della Nota stessa.

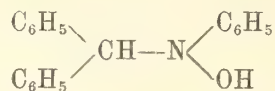
Le esperienze vennero allora eseguite sopra l'etere N-fenilico della benzaldossima

$$C_6H_5 . CH{=}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N} . C_6H_5$$

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di Studî superiori di Firenze.

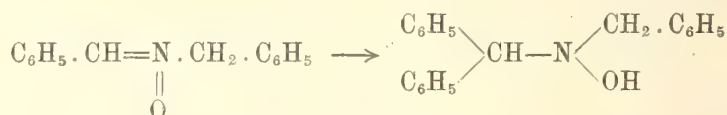
[2] Presentata all'Accademia il 23 luglio 1914.

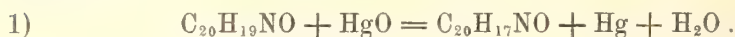
[3] A. Angeli, L. Alessandri e M. Aiazzi-Mancini, questi Rendiconti, vol. XX, 1° sem., pag. 546.

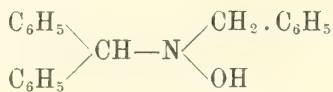
e, nel caso particolare del trattamento con bromuro di magnesio-fenile, condussero al derivato

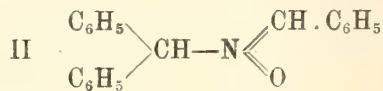
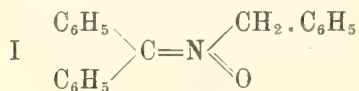
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> CH—N \!\!< \begin{matrix} C_6H_5 \\ OH \end{matrix}$$

Questa idrossilammina bisostituita, così formatasi, per ossidazione con ossido giallo di mercurio, oppure in presenza di sostanze atte, in contatto di corpi ossidabili, a cedere l'ossigeno atmosferico da loro fissato (sostanze autossidabili), quali il reattivo medesimo di Barbier-Grignard e l'aldeide benzoica, dava origine ad un derivato contenente due atomi di idrogeno in meno per molecola.

In modo perfettamente corrispondente, facendo reagire l'etere N-benzilico della benzaldossima col bromuro di magnesio-fenile, si pervenne all'idrossilammina di analoga costituzione

$$C_6H_5 . CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . CH_2 . C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> CH—N \!\!< \begin{matrix} CH_2 . C_6H_5 \\ OH \end{matrix}$$

la quale può essere indicata col nome di benzidrilbenzilidrossilammina, giacchè, come è noto, il radicale $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> CH —$ suol chiamarsi benzidrile. Anche essa, per azione di ossido giallo di mercurio, fornì un derivato, che contiene due atomi di idrogeno in meno, in modo che la reazione si può rappresentare con l'uguaglianza:

$$1) \qquad C_{20}H_{19}NO + HgO = C_{20}H_{17}NO + Hg + H_2O .$$

Per quanto riguarda la struttura di questo ultimo derivato, sulla quale allora ci si riservò di studiare ulteriormente e che ha formato l'oggetto principale delle mie ricerche, premetto qui subito come sia da supporre che la idrossilammina primitiva,

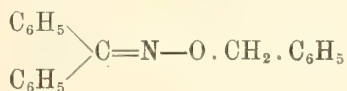
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> CH—N \!\!< \begin{matrix} CH_2 . C_6H_5 \\ OH \end{matrix}$$

perdendo per ossidazione due atomi d'idrogeno, possa dare origine a due derivati isomeri:

$$\text{I} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> C{=}N \!\!< \begin{matrix} CH_2 . C_6H_5 \\ O \end{matrix} \qquad \text{II} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> CH—N \!\!\lessdot \begin{matrix} CH . C_6H_5 \\ O \end{matrix}$$

dei quali il I è da considerarsi come l'etere N-benzilico della benzofenonossima, il II come l'etere N-benzidrilico della benzaldossima.

Ora ambedue queste supposizioni spiegano bene il fatto, allora osservato, che il prodotto in questione, per azione d'acido cromico, da benzofenone e benzaldeide: d'altra parte il prodotto stesso fonde a 159°, mentre l'etere benzilico della benzofenonossima descritto da Spiegler [1] fonde a 55-56°; ma di esso d'altronde nè egli nè altri determinarono la struttura.

Neppure era conosciuto l'etere N-benzidrilico della benzaldossima: conveniva dunque riprendere *ex-novo* lo studio della formazione e delle proprietà degli eteri alchilici di queste ossime e fra altro era in particolar modo interessante di conoscere il comportamento rispetto agli alogeno-alchili del sal d'argento della benzofenonossima, recentemente preparato da Angeli ed Alessandri [2] e studiato per quel che riguarda la sua decomposizione spontanea: tanto più che, non potendosi prevedere se tal sale avrebbe dato origine ad eteri con l'alchile legato all'azoto o all'ossigeno [3], poteva darsi il caso di ottenere l'etere identico al prodotto d'ossidazione in esame.

Ora ho trovato che il sale d'argento della benzofenonossima, reagendo nelle condizioni opportune con l'joduro di benzile, fornisce un derivato col p. f. 58°, assai vicino quindi a quello assegnato da Spiegler [4] al suo etere, e che possiede la struttura seguente di etere O-benzilico della benzofenonossima

$$\begin{matrix} C_6H_5 \searrow \\ C_6H_5 \nearrow \end{matrix} C{=}N{-}O \,.\, CH_2 \,.\, C_6H_5$$

poichè ho accertato che per idrolisi esso dà origine alla α-benzilidrossilammina, insieme benzofenone.

Per assicurarmi poi dell'identità di questo mio prodotto con quello di Spiegler ho ripetuto la sua esperienza, facendo cioè reagire il medesimo joduro benzilico, invece che sul sale argentico, sul sale sodico della benzofenonossima: in tal modo ottenni bensì il medesimo ed identico etere O-benzilico col p. f. 58°, ma insieme con un altro prodotto. Questo fondeva a 119°, ed all'analisi mostrò di possedere la composizione isomerica al precedente: ma per idrolisi m'ha fornito la β-benzilidrossilammina insieme con benzofenone, del tutto in accordo con la struttura segnata già sopra (I) come possibile pel

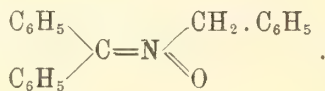
(1) Monatshefte für Chemie, 5 (1884) pag. 204.

(2) Questi Rendiconti, vol. XXII, 1° sem., pag. 735.

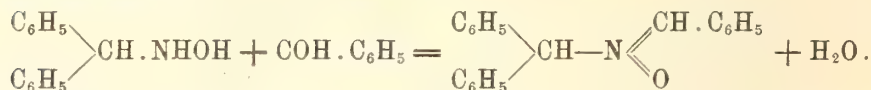
(3) Infatti per i sali di argento d'alcuni dei composti di somigliante costituzione fu riscontrata una maniera di reagire, per altri l'altra.

(4) Loc. cit.: Monatshefte für Chemie, 5 (1884), pag. 204.

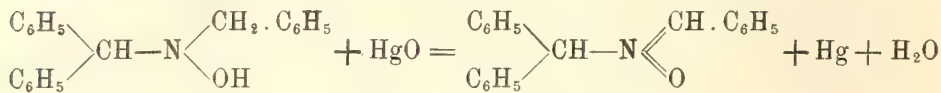
composto di ossidazione della benzidrilbenzilidrossilammina, cioè di etere N-benzilico della benzofenonossima

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C=N\!\!\begin{matrix} \diagup CH_2 . C_6H_5 \\ \searrow O \end{matrix} .$$

Considerata la diversità, oltre che del punto di fusione (119°), delle altre sue proprietà da quelle del prodotto di ossidazione in esame (p. f. 159°), veniva per quest'ultimo esclusa senz'altro tale struttura.

Non rimaneva perciò che paragonare il prodotto stesso in questione, con l'altro derivato del quale era supponibile avesse la struttura, cioè con l'etere N-benzidrilico della benzaldossima: questo, analogamente agli altri eteri alchilici delle aldossime, doveva formarsi anche condensando la β-benzidrilidrossilammina con l'aldeide benzoica:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH . NHOH + COH . C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH-N\!\!\begin{matrix} \diagup CH . C_6H_5 \\ \searrow O \end{matrix} + H_2O .$$

Potei effettuare questa sintesi con tutta facilità, essendomi preparato la β-benzidrilidrossilammina, già nota, con le norme di Platner ([1]) ed ottenni finalmente un composto identico al prodotto d'ossidazione della benzidrilbenzilidrossilammina, più volte ricordato. Infatti il nuovo composto fonde come quello a 159°, la loro mescolanza fonde alla medesima temperatura senza prima rammollire, e tutti i loro caratteri fisici e chimici coincidono perfettamente: ambedue i prodotti, fra altro, per azione della luce solare si decompongono profondamente ([2]).

Con ciò rimane dimostrato che l'equazione di formazione del prodotto d'ossidazione in esame, segnata sopra [1)] stechiometricamente, può ora essere espressa con le formule di struttura così:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH-N\!\!\begin{matrix} \diagup CH_2 . C_6H_5 \\ \diagdown OH \end{matrix} + HgO = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH-N\!\!\begin{matrix} \diagup CH . C_6H_5 \\ \searrow O \end{matrix} + Hg + H_2O$$

Ricordando poi che anche l'etere N-benzilico della benzaldossima può ottenersi per ossidazione con ossido giallo di mercurio dalla dibenzilidrossilammina, come venne comunicato nella Nota prima citata ([3]), possono ora

([1]) Annalen 278, pag. 364.

([2]) Cfr. in proposito: A. Angeli, L. Alessandri e R. Pegna, questi Rendiconti, vol. XIX (1910), 1° sem., pag. 651; e L. Alessandri, ibidem, vol. XIX (1910), 2° sem., pag. 122 e seguenti.

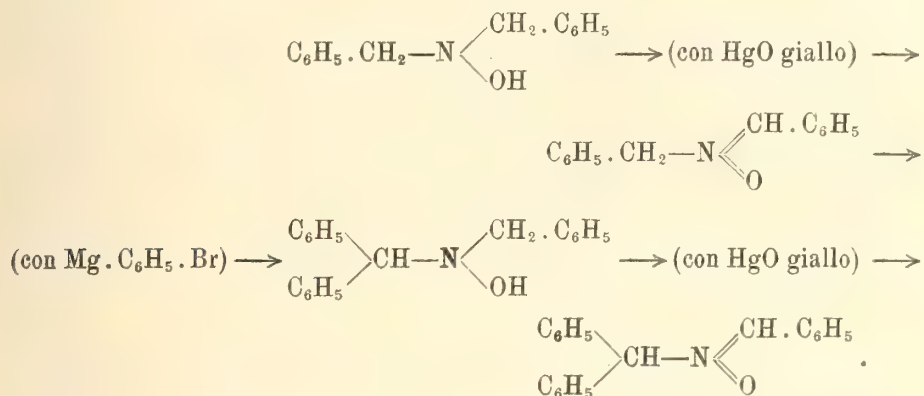
([3]) A. Angeli, L. Alessandri e M. Aiazzi-Mancini, questi Rendiconti, vol. XX (1911), 1° sem., pag. 546.

alcuni degli interessanti passaggi realizzati in quelle ricerche essere riassunti e raggruppati con lo schema:

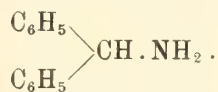
$$C_6H_5.CH_2-N\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\OH\end{cases} \longrightarrow (\text{con HgO giallo}) \longrightarrow$$

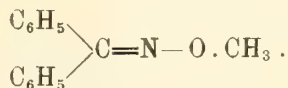
$$C_6H_5.CH_2-N\begin{cases}CH.C_6H_5\\O\end{cases} \longrightarrow$$

$$(\text{con Mg}.C_6H_5.\text{Br}) \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>CH-N\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\OH\end{cases} \longrightarrow (\text{con HgO giallo}) \longrightarrow$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>CH-N\begin{cases}CH.C_6H_5\\O\end{cases}.$$

Per lo studio della formazione degli eteri alchilici della benzofenonossima interessava infine verificare se anche nel caso di altri radicali alcoolici tal formazione seguisse la regola riscontrata per il radicale benzilico: perciò ho fatto reagire lo joduro di metile successivamente sul sale argentico e sul sale sodico della benzofenonossima.

Ho trovato che il sale d'argento dell'ossima, anche in questo caso, dà origine ad un solo etere metilico p. f. 60°, e che pure in questo etere l'alchile è legato all'ossigeno: invece di identificare con determinazioni quantitative l'α-metilidrossilammina, che si ottiene da esso per idrolisi, ho ridotto blandamente l'etere medesimo con zinco ed acido acetico, ed ottenni la benzidrilammina, già conosciuta e che caratterizzai con tutta facilità e sicurezza

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>CH.NH_2.$$

Poichè questa riduzione, effettuata in tali condizioni, può spiegarsi solamente ammettendo che nell'etere primitivo il metile sia legato all'ossigeno, ne risulta stabilita per esso la struttura accennata di etere O-metilico della benzofenonossima:

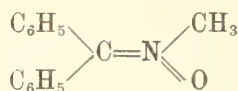
$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C{=}N-O.CH_3.$$

A questo punto è da ricordare come lo stesso Spiegler [1] descrive un etere metilico della benzofenonossima, ottenuto dal sale sodico e che fonde

[1] Loc. cit, Monatshefte für Chemie, 5 (1884), pag. 204.

a 92°, senza al solito controllarne la struttura, e più tardi Ponzio e Charrier [1] ottennero, sempre dal sale sodico dell'ossima, mediante il solfato di metile un etere metilico con un punto di fusione alquanto più elevato (102°), al quale assegnano la costituzione di O-metil-etere basandosi sul fatto che nelle medesime condizioni l'acetonossima fornì loro l'etere di tale costituzione, da essi riscontrata mediante l'idrolisi.

Ho ripetuto le esperienze di questi autori ed ho accertato con tutta sicurezza che, tanto impiegando lo joduro quanto il solfato di metile, si formano, in proporzioni diverse, tre prodotti, che furono accuratamente separati e, quelli ottenuti secondo le norme di Spiegler, sottoposti alle determinazioni di carbonio, idrogeno ed azoto.

Uno di essi è l'etere O-metilico p. f. 60°, in tutto identico a quello ottenuto dal sal d'argento dell'ossima, sopra descritto; un secondo prodotto isomero fonde a 103°, ed è senza dubbio il medesimo che Ponzio e Charrier ebbero col p. f. 102°, ma ha la struttura di N-etere poichè per idrolisi fornisce β-metilidrossilammina insieme con benzofenone

$$\begin{array}{l}C_6H_5\diagdown\diagup CH_3\\ \;>C=N<\\ C_6H_5\diagup\diagdown O\end{array}$$

infine un terzo composto p. f. 108° si dimostrò essere un prodotto d'addizione di una molecola di benzofenonossima e di una molecola del suo etere N-metilico.

La separazione dei tre prodotti venne complicata dalla somiglianza dei caratteri fisici dei due a più alto punto di fusione, e dal fatto che l'etere p. f. 103° cristallizza con i solventi che servirono a purificarlo, per dare prodotti che fondono fra 80° e 85°.

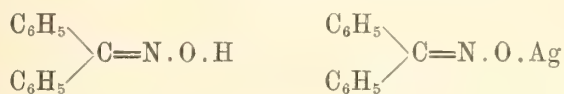
Quanto alla costituzione del prodotto p. f. 108° ho potuto stabilire che esso risulta dall'addizione equimolecolare dell'etere N-metilico (p. f. 103°) con benzofenonossima, come ho accennato, poichè bastò sciogliere insieme in tale proporzione le due sostanze per avere un prodotto completamente identico a quello ottenuto direttamente nell'eterificazione dell'ossima. Ho trovato pure che esso, per riscaldamento con soluzione diluita di soda caustica, perde benzofenonossima, che passa nel liquido acquoso.

Chiarita in tal modo la struttura di questi eteri alchilici della benzofenonossima, ulteriori studî sulle loro proprietà potranno porre in luce la capacità loro a fornir derivati di addizione di tal natura, ed anche determinarne definitivamente la costituzione.

(1) Gazzetta Chimica Italiana, vol. XXXVII (1907), I, pag. 504.

Accennerò poi come, analogamente a quanto venne fatto notare per gli eteri N-alchilici delle aldossime ([1]), anche gli eteri N-alchilici della benzofenonossima si decompongono assai rapidamente per azione della luce: è anzi questo uno dei caratteri per cui si differenziano nettamente dagli eteri O-alchilici dell'ossima stessa, stabili anche se sottoposti ad una azione prolungata dei raggi solari nei mesi estivi.

Fo infine notare che il comportamento sopradescritto con gli alogenoalchili del sale argentico della benzofenonossima ne stabilisce definitivamente la struttura: questa poi, come risulta dal confronto delle sue sostanze, ossima libera e sale di argento, e delle loro due formule

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! C{=}N.O.H \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! C{=}N.O.Ag$$

è da mettersi in rapporto colle proprietà elettro-chimiche dei due elementi idrogeno ed argento.

Le esperienze, cui mi riferisco nella presente Nota, sono descritte nell'altra successiva, comunicata a questa Accademia.

Chimica. — *Calconi e idrocalconi* ([2]). Nota V di G. Bargellini, presentata dal Socio E. Paternò ([3]).

Fin da quando, nel 1908, incominciai le mie ricerche sui calconi e idrocalconi, lo scopo principale del mio lavoro, come fin da allora accennai, fu la preparazione sintetica della *floretina*, l' unico idrocalcone che per ora è stato ritrovato in natura.

I primi tentativi fatti per ottenere gli idrocalconi condensando in presenza di cloruro di zinco l'acido idrocinnamico coi fenoli, non dettero buon resultato colla floroglucina ([4]).

Alcuni anni più tardi, incominciai una serie di esperienze per vedere se i calconi (che si preparano abbastanza facilmente) potevano essere trasformati nei corrispondenti idrocalconi per riduzione con idrogeno in presenza di nero di platino.

([1]) Vedi sopra, in questa medesima Nota; e cfr. luoghi citati [A. Angeli, L. Alessandri e R. Pegna, questi Rendiconti, vol. XIX (1910), 1° sem., pag. 651; ed L. Alessandri, ibidem, vol. XIX (1910), 2° sem., pag. 122 e seguenti].

([2]) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

([3]) Pervenuta all'Accademia il 3 agosto 1914.

([4]) Bargellini e Marantonio, Gazz. chim. ital., *38* (2) 514 (1908).

Queste ricerche dettero fin da principio ottimi resultati, perchè constatai [1] che si può far rimanere inalterato il gruppo —CO— dei calconi, mentre si idrogena il doppio legame.

In altre Note [2] descrissi poi molte altre trasformazioni di calconi in idrocalconi eseguite con idrogeno in presenza di nero di platino o di palladio, fatte per imparare a conoscere meglio le modalità della reazione: però non persi di vista lo scopo per cui avevo intrapreso lo studio della preparazione sintetica degli idrocalconi, cioè la sintesi della floretina o di qualche suo etere. Siccome non avevo a disposizione della naringenina (che è il calcone corrispondente alla floretina), sottoposi alla riduzione con idrogeno in presenza di nero di palladio il *2'-ossi-4-4'-6'-trimetossi-calcone* (formula I) che era conosciuto da molto tempo, e ridussi ancora nello stesso modo il *4-2'-4'-6'-tetrametossi-calcone* (formula II) che io preparai coi metodi comuni di sintesi dei calconi. Ottenni così due idrocalconi (delle formule III e IV) che dovrebbero essere identici, l'uno all'etere trimetilico, l'altro all'etere tetrametilico della floretina.

OCH$_3$ OCH$_3$ → OCH$_3$ OCH$_3$

HO OCH$_3$ → HO OCH$_3$

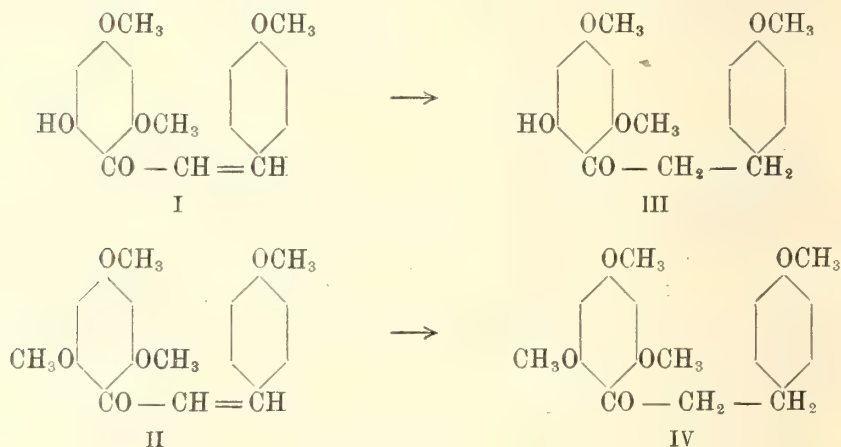
CO — CH = CH → CO — CH$_2$ — CH$_2$

I → III

OCH$_3$ OCH$_3$ → OCH$_3$ OCH$_3$

CH$_3$O OCH$_3$ → CH$_3$O OCH$_3$

CO — CH = CH → CO — CH$_2$ — CH$_2$

II → IV

L'etere trimetilico che ho ottenuto è in laminette bianche, fusibili a 110-111°, e l'etere tetrametilico è uno sciroppo denso che in nessun modo ho potuto ottenere allo stato solido e far cristallizzare.

Veramente, erano stati descritti da Ciamician e Silber [3] un etere trimetilico della floretina in pagliette fusibili a 152° e un etere tetrametilico in laminette gialle fusibili a 58°, ambedue ottenuti per azione dello ioduro di metile e potassa sulla floretina disciolta in alcool metilico.

[1] Bargellini e Bini, Gazz. chim. ital., *41* (2) 435 (1911).

[2] Bargellini e Finkelstein, Gazz. chim. ital., *42* (2) 417 (1912); Bargellini e Martegiani, Gazz. chim. ital., *42* (2) 427 (1912); Bargellini e Monti, Gazz. chim. ital., *44* (2) 25 (1914).

[3] Ciamician e Silber, B., *28*, 1396 (1895). Gazz. chim. ital., 25 (2) 322 (1895).

In queste condizioni però, com'è noto, nella floroglucina e nei suoi derivati non si ha metilazione agli atomi di ossigeno, ma invece al carbonio dell'anello: perciò dalla floretina si formano composti metilati al carbonio, come fecero giustamente notare Ciamician e Silber. L'etere trimetilico, fusibile a 152°, non contiene ossimetili; l'etere tetrametilico, fusibile a 58°, ne contiene uno solo.

Per questo non deve fare meraviglia se gli eteri che io ho ottenuti sono differenti da quelli di Ciamician e Silber. I calconi dai quali mi sono partito, sono senza dubbio composti metilati all'ossigeno (contenenti cioè 3 o 4 gruppi ossimetilici); e, d'altra parte, nei numerosi casi di riduzione di calconi a idrocalconi che io ho eseguiti, in presenza di nero di platino o di palladio, mai ho potuto constatare cambiamenti di posto di gruppi metilici dall'ossigeno al carbonio dell'anello. Inoltre, siccome la formula della floretina è ormai sicuramente stabilita come quella di un 4-2'-4'-6'-tetraossi-idrocalcone, credo che i due eteri da me ottenuti siano i veri eteri tri- e tetra-metilico della floretina (coi gruppi metilici all'ossigeno).

Dopo aver eseguito, con poco frutto, alcuni tentativi per eterificare la floretina con solfato dimetilico (sembra che si formi il prodotto bianco cristallino fusibile fra 115 e 125°, ricordato da Ciamician e Silber), mi preparavo a sottoporre la naringenina e la floretina alla metilazione col diazometano, quando ho letto nel Chem. Zentralblatt il riassunto di una Nota di H. H. Franck [1], nella quale viene descritta la trasformazione della naringenina in floretina con idrogeno in presenza di cloruro di palladio.

Perciò pubblico senz'altro le esperienze che finora ho eseguite, le quali, se con quelle del Franck hanno a comune lo scopo della preparazione sintetica della floretina e anche, fino a un certo punto, il metodo di riduzione messo in opera, sono però condotte in modo diverso: per me rappresentano la fine delle esperienze che ho fatte, con le quali sono arrivato a dare un metodo generale di preparazione degli idrocalconi dai calconi.

Non ho però abbandonato l'idea di eterificare con diazometano la naringenina e la floretina per vedere se gli eteri metilici, che si otterranno in questo modo, sono identici ai composti che in questa Nota descrivo.

Parte sperimentale.

2-ossi-4-4'-6'-trimetossi-calcone (formula I). Fu preparato, come indicarono von Kostanecki e Tambor [2] aggiungendo 10 gr. di NaOH al 50 % ad una soluzione di 5 gr. di floracetofenon-dimetiletere e 3 gr. di aldeide anisica in 50 cc. di alcool. Lasciando stare in un luogo caldo per circa 24 ore, il liquido si rapprende in una massa solida gialla che si decompone

[1] Franck, Chem. Zentralbl.. 1914 (2) 253.
[2] Von Kostanecki e Tambor, B., *37*, 792 (1904).

infine con acido cloridrico diluito. Cristallizza dall'alcool in aghetti gialli fusibili a 113°.

2'-ossi-4-4'-6'-trimetossi-idrocalcone (formula III). Si scioglie il calcone nell'alcool e si agita la soluzione, contenente sospeso un po' di nero di palladio, in un'atmosfera di idrogeno sotto leggera pressione. Gr. 2 di calcone assorbirono in breve tempo cc. 150 di idrogeno (calcolato per 2 at. di idrogeno: cc. 140). Si filtra la soluzione che è divenuta incolora, e si fa distillare una parte dell'alcool. Dal liquido concentrato, si deposita per raffreddamento il prodotto della reazione bianco cristallino. Cristallizzato di nuovo dall'alcool caldo, si ha in laminette bianche fusibili a 110-111°.

Sostanza gr. 0,2177: CO_2 gr. 0,5468; H_2O gr. 0,1280.

Donde °/₀	Trovato	C	68,50	H	6,53
$C_{18}H_{20}O_5$	Calcolato	C	68,35	H	6,33

In soluzione alcoolica dà, con cloruro ferrico, una colorazione rosso-bruna.

4-2'-4'-6'-tetrametossi-calcone (formula II). Si forma aggiungendo 15 cc. di una soluzione di NaOH, al 50 °/₀, ad una soluzione alcoolica di gr. 3,5 di aldeide anisica e 5 gr. di 2-4-6-trimetossi-acetofenone (preparato dall'etere trimetilico della floroglucina). Il liquido si intorbida e, dopo poco tempo, si deposita il prodotto della reazione cristallino. Si riprende con acido cloridrico diluito; si filtra e si fa cristallizzare dall'alcool per aggiunta di acqua. Si deposita in scagliette di color giallo chiaro. Fonde a 119-121°.

Sostanza gr. 0.2635: CO_2 gr. 0,6729; H_2O gr. 0,1433.

Donde °/₀	Trovato	C	69,64	H	6,09
$C_{19}H_{20}O_5$	Calcolato	C	69,51	H	6.09

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso-aranciata.

4-2'-4'-6'-tetrametossi-idrocalcone (formula IV). Si ottiene sciogliendo il calcone nell'alcool e agitando la soluzione, che contiene sospeso un po' di nero di palladio, in un'atmosfera di idrogeno sotto leggera pressione. In un quarto d'ora, 3 gr. di calcone assorbirono 210 cc. di idrogeno (calcolato per 2 at. di idrogeno: cc. 201). Si filtra la soluzione scolorata e si fa distillare l'alcool.

Rimane un residuo oleoso scolorato che non si solidifica neppure lasciandolo stare tre o quattro mesi in un essiccatore nel vuoto. Analizzai il prodotto greggio della reazione.

Sostanza gr. 0,3215: CO_2 gr. 0,8172; H_2O gr. 0,2015.

Donde °/₀	Trovato	C	69,32	H	6,96
$C_{19}H_{22}O_5$	Calcolato	C	69,09	H	6,66

Si scioglie facilmente nei comuni solventi organici: da nessuno però, neppure dall'etere di petrolio, ho potuto ottenerlo cristallizzato.

Cercai di saponificare i gruppi metossilici di questo tetrametossi-idrocalcone per avere il tetraossi-idrocalcone corrispondente e vedere se fosse identico alla floretina; ma eseguendo la saponificazione con acido iodidrico oppure con acido bromidrico [in soluzione acetica col metodo di Stoermer] ([1]), non ho mai ottenuto l'idrocalcone desiderato, ma bensì i suoi prodotti di decomposizione.

Per riscaldamento con acido iodidrico, si forma una piccola quantità di una sostanza rossa insolubile nell'acqua: dalle acque di lavaggio, per estrazione con etere, si può ricavare il prodotto principale della reazione che è acido p-ossi-idrocinnamico, il quale cristallizza dall'acqua bollente in aghi bianchi fusibili a 128°.

Riscaldando il tetrametossi-idrocalcone con acido bromidrico, si forma una mescolanza di diversi prodotti: potei separare prima una sostanza polverosa, di colore rosso vivo, insolubile nell'acqua e nel benzolo, che fonde, decomponendosi, verso 260°; isolai poi una certa quantità di acido p-metossi-idrocinnamico che dall'acqua bollente si deposita in cristallini bianchi fusibili a 101-102°.

Potei isolare anche nna piccola quantità di una sostanza che cristallizza dall'acqua in foglie colorate un po' in giallo, fusibili a 208-210°, come la floroglucina.

Il 4-2'-4'-6'-tetrametossi-idrocalcone si decompone dunque, per azione degli acidi iodidrico o bromidrico, in maniera analoga a quella con cui la floretina si scinde per azione degli alcali.

Petrografia. — *Rocce vulcaniche della Sardegna centro-occidentale: Trachi-daciti di Macomer* ([2]). Nota di Aurelio Serra, presentata dal Socio G. Struever ([3]).

Queste rocce hanno un grandissimo sviluppo nella zona centro-occidentale della Sardegna. Noi le abbiamo riscontrate immediatamente al disotto del basalto nelle adiacenze della stazione delle ferrovie reali di Macomer, lungo il tracciato ferroviario, ove, proseguendo verso nord, affiorano direttamente al suolo, mostrandosi mineralizzate per la presenza di minerali cuprici (carbonati), mineralizzazione che si può seguire per lungo tratto nella stessa linea e che sembra collegarsi con l'orizzonte della stessa natura di Bonorva e di Bosa. Le osservazioni compiute ci inducono a ritenere che la minera-

([1]) Stoermer, B., *41*, 321 (1908).

([2]) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

([3]) Pervenuta all'Accademia il 15 luglio 1914.

lizzazione provenga dalla roccia vulcanica, poichè non possiamo farla derivare dal calcare non essendo in molti punti evidente in questo lembo, circostanza che merita di essere posta in particolare rilievo. Anche lo Stella [1] non trova uno stretto legame fra la mineralizzazione della trachite e quella dello strato miocenico: egli ebbe occasione di trovare sterile il miocene sovraincombente alla trachite mineralizzata e viceversa sterile la trachite posta sotto il banco mineralizzato del miocene. Tende ad ammettere, però, che la mineralizzazione dello strato miocenico dipenda da alterazione e concentrazione dei carbonati cuprici nel preesistente zoccolo trachitico. Il nostro esame confermerebbe che la trachite sia effettivamente la sede della mineralizzazione: l'analisi chimica ci ha rivelato il rame anche nei campioni che all'aspetto ne sembravano privi. Con lo Stella [2] riteniamo che tali giacimenti potranno assumere seria importanza industriale, se nell'ascesa del magma metallifero si saranno separate dalla massa litoide quantità adeguate di solfuri. La formazione vulcanica si può seguire proseguendo verso Bonorva lungo la linea ferroviaria, ove la mineralizzazione si rende sempre evidente e pur si osserva nella stessa direzione nel lato sinistro della strada nazionale, ove come rileva il La Marmora, forma una successione di banchi paralleli fra loro. Nelle parti superiori la roccia possiede un grado di profonda alterazione. Di color bruno o rosso di varî toni, di aspetto piuttosto terroso. Con gli acidi dà leggera effervescenza.

È dato distinguere ad occhio nudo cristalli porfirici di *feldspato* e delle plaghe bianche dovute a processi di alterazione. Frequentemente sono evidenti noduli di rocce estranee di colore oscuro. Il magma mostra zone diverse per colore, cristallinità e compattezza, inomogeneità dipendente da differenziazioni postvulcaniche: si hanno le così dette rocce bisomatiche o tufi di Loewinson-Lessing. Negli strati inferiori la roccia è compatta. Il campione da noi prelevato alla stazione di Macomer, al microscopio, mostra, a luce ordinaria, una base trasparente che perde della sua limpidezza per la presenza di sostanze ocracee: la massa fondamentale si può ritenere microfelsitica. In essa hanno rilievo gli interclusi *feldspatici* e la *magnetite*. Il *feldspato* si ha in lunghe e larghe lamine che si estinguono dai 30 a 50°: in massima si ha prevalenza di *labradorite* Ab_3 An_4. Si notano anche interclusi *feldspatici* di composizione zonalmente diversa: sembra che in molti casi tale differenziazione si debba attribuire ad uno stato di alterazione degli strati interni, poichè perifericamente osservasi maggiore e più regolare uniformità. Il *feldspato* si ha anche in microliti appartenenti alla massa fondamentale, di solito, però, questi, sono mascherati dall'abbondante base vetrosa. La *magnetite* si ha in ottaedri ed in piccole masse senza contorni

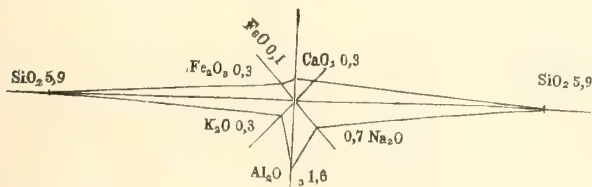
[1] Stella, *Relazione sulle ricerche minerarie dei giacimenti cupriferi del circondario di Alghero*, Roma, 1908.

[2] Loc. cit.

ben definiti, variamente disseminata nel magma: talora si mostra profondamente alterata non soltanto nell'edificio molecolare, ma con sostanziale mutamento della materia costituente: si hanno quindi formazioni pseudomorfiche rivelate dall'evidente pleocroismo dall'azzurro al bruno. Molto di rado si riconoscono dalle sezioni rettangolari di *biotite*, brune, traversate da sottili tracce, visibilmente parallele di sfaldatura; danno un forte pleocroismo dal giallo al bruno scuro: in senso quasi parallelo a queste tracce avviene la estinzione.

A questa roccia corrisponde la seguente formola:

$$\alpha = 3,16 \;;\; \beta = 29,39$$
$$5,9\, SiO_2 \;.\; R_2O_3 \;.\; 0,7\, RO$$
$$R_2O : RO = 1 : 0,4 .$$

Il seguente diagramma secondo Brögger-Michel-Levy:

Loewinson-Lessing per le trachiti dà la seguente formola:

$$\alpha = 2,42 \;;\; \beta = 44,4$$
$$RO : R_2O_3 : SiO = 1,2 : 1 : 5,1$$
$$R_2O : RO = 1 : 0,87 .$$

E per lo daciti:

$$\alpha = 3 \;;\; \beta = 35$$
$$RO : R_2O_3 : SiO_2 = 1,3 : 1 : 6,6$$
$$R_2O : RO = 1 : 5,6 .$$

Mentre rileviamo che il valore di SiO_2 nella roccia in esame si accosta più a quello delle trachiti, quello di α e di β è più vicino a quello voluto dalle daciti: le differenze rispettive, tenuto conto che ci troviamo di fronte ad elementi che possono subire variazioni non lievi per svariate circostanze, non sono molto rilevanti: dobbiamo quindi ritenere che essa rappresenti un termine intermedio fra le une e le altre: la classificheremo dunque come *trachi-dacite*.

Questa roccia in certi punti assume un aspetto più compatto con mutevoli toni di colore dal rosso vivo al bruno. Nei campioni di color rosso

notammo nella massa fondamentale, sempre prevalente, alcuni microliti *feldspatici*, i quali più spesso si mostrano riassorbiti dal magma; come pure interclusi *feldspatici*, sempre riferibili a termini piuttosto basici della *labradorite*. Nei campioni di color rosso bruno, al microscopio, rivelasi una base amorfa piuttosto oscura, in cui hanno rilievo speciale alcune strie più rosse e più cupe, date evidentemente dalla presenza di minerali ferriferi. In certe plaghe si riconoscono spesso microliti *feldspatici* frequentemente geminati. Spiccano pure gl'interclusi *feldspatici* i quali non di rado si hanno in successione zonale e larghe lamine geminate. Notansi anche geminati doppî: le liste centrali si estinguono attorno a 40°, quelle laterali talora mostrano estinzioni più ampie. In alcune zone si nota una base vetrosa trasparente che, come attraverso un velo, lascia riconoscere il *feldspato*. La *magnetite* e la *biotite* si riconosce per i caratteri più sopra accennati: la *biotite* specialmente non è molto frequente, per contro le liste, sempre pleocroiche, raggiungono notevoli dimensioni. — I caratteri osservati in queste rocce rispondono abbastanza a quelli rilevati dal Millosevich nelle formazioni della Nurra, di Rio Mannu ed Ittiri.

I cristalli *feldspatici* da noi esaminati presentano angoli di estinzione più ampî, così pure presentano valori più elevati le estinzioni simmetriche dei geminati. La massa fondamentale ha lo stesso aspetto microfelsitico con struttura entaxitica a Schlieren, talora più chiare, talora più oscure. Anche i risultati dell'analisi chimica hanno una certa rispondenza: ci riserviamo un dettagliato raffronto ad una successiva memoria.

Merita di essere presa in seria considerazione la presenza degli inclusi di queste rocce, poichè ci rivelano una profonda ragione storica. Negli strati superiori della formazione trachi-dacitica di Macomer non di rado si osservano nuclei di varia grandezza di rocce volgenti al rosso bruno ed al nero, riferibili le une, al tipo andesitico, le altre al tipo retinitico. Le prime al microscopio rendono evidente una speciale disidratazione e conseguente imbrunimento della sostanza limonitica per conversione in sesquiossido di ferro anidro La massa fondamentale in causa di forti alterazioni subite si mostra opaca: di frequente si rendono evidenti, quantunque solo parzialmente, poichè in gran parte riassorbiti dal magma, interclusi *feldspatici*, spesso colorati in giallastro in seguito a fenomeni di pseudomorfosi con la *magnetite* con cui talora si trova in contatto. La *magnetite* è abbondantemente sparsa nel magma in ottaedri ed in granuli. È dato talvolta di riconoscere interclusi di elementi colorati, riferibili all'*augite*, che fa parte della massa fondamentale e si può riconoscere attraverso la base vetrosa. Evidentemente questo è un tipo di *andesite augitica*. In certi noduli si ha un grado più avanzato di alterazione del *pirosseno*, ed in genere di tutti gli elementi: distintamente si riconoscono, attraverso una massa oscura di *magnetite*, dei microliti *feldspatici*.

Particolare interesse presentano certi frammenti di roccia di color nero che si trovano inclusi nelle *trachi-daciti*: al microscopio mostrano una base rosso bruna, in cui spiccano *interclusi feldspatici*, raramente completamente visibili per essere in massima riassorbiti dal magma. La base vetrosa in certe plaghe si mostra più chiara, volgente al giallo, con venature di una certa trasparenza. A nicols incrociati la massa si palesa bruno-cupa, ed allora si notano le estinzioni del *plogioclasio* variabili dai 35 ai 40°. Si notano cristalli di *iperstene* facilmente riconoscibili per il marcato pleocroismo e talora per la sfaldatura e per il contorno delle sezioni, e cristalli di *biotite*; questi ultimi però assai scarsi.

Non crediamo, per il momento, di giungere a conclusioni definitive, essendo nostro proposito di continuare ancora le nostre ricerche al fine di definire, distinguerne e valutarne i rapporti in tutti i particolari. Sin da ora ci pare di possedere dati di fatto che ci autorizzino ad arguire come queste rocce possano costituire delle eruzioni speciali e distinte.

Per quanto riguarda le andesiti pirosseniche già il Millosevich ([1]) ha ampiamente dimostrato che esse nel sassarese rappresentano i più antichi prodotti di eruzione. Per considerazioni analoghe noi riteniamo le retiniti anteriori alle rocce trachi-dacitiche che le includono e posteriori alle andesiti che includono: nel corso della nostra escursione riscontrammo, infatti, frammenti di tali rocce contenenti grossi nuclei andesitici.

Inclusi che presentano una certa affinità con quelli da noi riscontrati furono notati dal La Marmora ([2]) nella grotta dei Colombi e dal Bertolio a Porto Scuso ed all'isola di S. Pietro. Considereremo meglio questi quando ci saremo procurati gli elementi necessarî per un completo raffronto, che, basato nell'insieme delle proprietà ottiche e chimiche ci consentirà di giungere a rigorose definitive determinazioni. Ci pare però, sin da ora, di intravedere che pure essendosi iniziate le eruzioni sarde con prodotti basici, come provò il Millosevich per la Sardegna nord-ovest, nel complesso delle formazioni trachitiche dell'intera isola si debba avere una graduale evoluzione del magma dall'acido al basico.

([1]) Millosevich, *Studî sulle zone vulcaniche della Sardegna*, 1908, Memorie Acc. Lincei.

([2]) *Contributo allo studio dei terreni vulcanici della Sardegna.*

M. E.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti. Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 4°. Sem. 2°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 3°-4°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-X. Fasc. 7°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino e Firenze.*
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa e Napoli.*

RENDICONTI — Agosto 1914.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 6 settembre 1914.* N. 5.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XXIII.° — Fascicolo 5°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo)

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del **1914.**

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo).

Matematica. — *Sull'integrazione delle equazioni a derivate parziali, lineari ed a coefficienti costanti del second'ordine.* Nota del Corrispondente O. TEDONE [1].

Cercando un modo di dare assetto definitivo alle mie ricerche sulla integrazione delle equazioni a derivate parziali, lineari ed a coefficienti costanti, del second'ordine, di tipo iperbolico che son venuto pubblicando in questi Rendiconti durante gli anni 1913 e 1914, ho riconosciuto che alla integrazione delle equazioni del tipo indicato, si può pervenire, in ogni caso ed in modo semplice ed uniforme, senza ricorrere ad inversione di speciali integrali, o, come l'Hadamard [2], all'ausilio di nuove concezioni analitiche. È, precisamente, lo scopo di questa Nota quello di esporre il nuovo metodo, e le formole di integrazione a cui esso conduce.

I.

L'equazione più generale a derivate parziali del second'ordine, lineare ed a coefficienti costanti di tipo iperbolico si può ridurre alla forma

$$\sum_1^p{}_i \frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi_i^2} - \sum_1^q{}_j \frac{\partial^2\varphi}{\partial\eta_j^2} + k\varphi = 0\,, \tag{1}$$

[1] Pervenuta all'Accademia il 25 luglio 1914.
[2] Acta math., tom. 41, pag. 333.

in cui abbiamo conservato, per maggiore generalità, la costante k alla quale si potrà attribuire qualunque valore positivo, o negativo, compreso lo zero. Ed il procedimento che vogliamo seguire per ottenere, in ogni caso, l'integrazione della (1) sarà basato ancora sul metodo delle caratteristiche di Riemann-Volterra nel quale, com'è ben noto, la funzione incognita φ è considerata come funzione di punti nello spazio lineare S_{p+q} a $p+q$ dimensioni in cui le $p+q$ variabili ξ_i ed η_j sono le coordinate di un punto generico e si fa uso, quasi esclusivamente, delle nozioni fondamentali di *teorema di reciprocità*, di *varietà caratteristica* e di *funzione fondamentale.*

Se indichiamo con Σ una varietà regolare a $p+q-1$ dimensioni che limiti una regione finita di S_{p+q}, con n la normale interna, con D il simbolo di derivata *conormale*, poniamo cioè

$$\text{(2)} \qquad D\varphi = \sum_1^p {}_i \frac{\partial \varphi}{\partial \xi_i} \cos(n\xi_i) - \sum_1^q {}_j \frac{\partial \varphi}{\partial \eta_j} \cos(n\eta_j),$$

e con φ e φ' due soluzioni regolari, distinte, qualunque della (1), il teorema di reciprocità, relativo a questa equazione, si scriverà

$$\text{(3)} \qquad \int_\Sigma (\varphi D\varphi' - \varphi' D\varphi)\, d\Sigma = 0.$$

La varietà conica caratteristica relativa all'equazione stessa (1) e che ha il vertice nel punto (x_i, y_i) dello spazio S_{p+q}, ha per equazione

$$\text{(4)} \qquad r^2 - t^2 = 0 \quad , \quad r = \sqrt{\sum_1^p {}_i (x_i - \xi_i)^2} \quad , \quad t = \sqrt{\sum_1^q {}_j (y_j - \eta_j)^2}.$$

E, poichè intendiamo di escludere completamente dalle nostre considerazioni il caso $p = q = 1$, resta da distinguere, per riguardo a questa varietà caratteristica, i due soli casi in cui uno dei due numeri p e q è eguale ad uno e quello in cui tutti e due questi numeri sono più grandi di uno. Nel primo caso e se è $q = 1$, la varietà caratteristica (4) divide S_{p+q} in tre regioni distinte, linearmente connesse ed indefinite:

$$1^a \; r^2 - t^2 > 0 \;,\; 2^a \; r^2 - t^2 < 0 \text{ con } y_1 > \eta_1 \;,\; 3^a \; r^2 - t^2 < 0 \text{ con } y_1 < \eta_1.$$

Nel secondo caso, invece, la varietà (4) divide S_{p+q} in due sole regioni distinte, ancora linearmente connesse ed indefinite

$$1^a \quad r^2 - t^2 > 0 \quad , \quad 2^a \quad r^2 - t^2 < 0,$$

e l'equazione (1) si comporta allo stesso modo rispetto ai due gruppi di coordinate ξ_i e η_j. È lecito, sotto certe restrizioni, facili a determinarsi in ciascun caso particolare, scambiare questi due gruppi di variabili, in tutte

le formole relative alla (1), purchè, contemporaneamente, si cambii il segno di k.

Come soluzioni fondamentali della (1), infine, assumeremo le soluzioni di questa equazione, già considerate dal Coulon [1], le quali dipendono soltanto da r e t e sono della forma

$$(5)\qquad \varphi_\lambda = t^\lambda \psi(\theta)\, f(z) \quad , \quad \theta = \frac{r^2}{t^2} \quad , \quad z = \sqrt{k}\sqrt{t^2 - r^2}\,,$$

con λ numero qualunque e ψ ed f funzioni soddisfacenti alle equazioni:

$$(6)\qquad \theta(1-\theta)\,\psi''(\theta) + \left[\frac{p}{2} - \left(1 - \frac{2\lambda + q - 2}{2}\right)\theta\right]\psi'(\theta) - \\ - \frac{\lambda}{2}\cdot\frac{\lambda + q - 2}{2}\,\psi(\theta) = 0\,,$$

$$(7)\qquad f''(z) + \frac{p + q + 2\lambda - 1}{z}\, f'(z) - f(z) = 0\,,$$

nelle quali gli accenti sono simboli di derivate. Si supporrà, inoltre, che, per $\theta = 1$ e quindi per $z = 0$, ψ si annulli ed f resti finita, mentre, per $r = 0$, la $\psi(\theta)$ diventi infinita come r^{2-p} quando $p > 2$, e come $\log r$ quando $p = 2$.

Seguendo il Coulon prenderemo $\psi(\theta)$ sotto la forma

$$(8)\qquad \psi(\theta) = \theta^{1-\frac{p}{2}}(1-\theta)^{\frac{p+q}{2}+\lambda-1}\, \mathrm{F}\left(\frac{\lambda+2}{2}\,, \frac{\lambda+q}{2}\,, \frac{p+q}{2} + \lambda\,, 1-\theta\right),$$

dove F è il simbolo di funzione ipergeometrica, mentre per $f(z)$ prenderemo la funzione

$$(9)\qquad f(z) = z^{-\left(\frac{p+q}{2}+\lambda-1\right)}\, \mathrm{I}_{\frac{p+q}{2}+\lambda-1}(z)\,,$$

essendo

$$\mathrm{I}_\varkappa(z) = \sum_0^\infty {}_s \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{\varkappa+2s}}{s!\,\pi(\varkappa+s)} \quad , \quad \pi(\alpha) = \int_0^\infty e^{-x} x^\alpha\, dx\,.$$

La funzione $f(z)$, così determinata, soddisfa, in tutti i casi, alle condizioni volute. La funzione $\psi(\theta)$, determinata dalla (8), soddisferà a tutte le condizioni richieste, nell'ipotesi di $p > 2$, se $p + q + 2\lambda - 2 > 0$ ed

$$\left(\frac{\lambda+2}{2}\,, \frac{\lambda+q}{2}\,, \frac{p+q}{2} + \lambda\,, 1\right)$$

[1] Thèse-Hermann, 1902, pag. 56 e segg.

è convergente per la qual cosa si richiede che sia, oltre a $p>2$, anche:

$$p+\lambda>0 \quad , \quad p+q+\lambda-2>0 \quad , \quad p+q+2\lambda>0 .$$

Poichè

$$2(p+q+\lambda-2)=(p-2)+q+(p+q+2\lambda-2),$$

tutte le disuguaglianze precedenti saranno soddisfatte se λ soddisferà alle condizioni

$$(10) \qquad p+\lambda>0 \quad , \quad p+q+2\lambda-2>0 .$$

Quando $p=2$ la funzione $\psi(\theta)$, determinata dalla (8), si annulla ancora per $\theta=1$ se $q+2\lambda>0$; e poichè, in questo caso, nell'intorno di $\theta=0$, la $\psi(\theta)$ ha la forma

$$(c+\log\theta)\,\mathrm{F}\left(-\frac{\lambda}{2}\,,\,-\frac{\lambda+q-2}{2}\,,1\,,\theta\right)+\Phi(\theta)\,,$$

dove c è una determinata costante, e $\Phi(\theta)$ è, come F, una serie convergente in tutto il cerchio di raggio uno, il contorno di questo cerchio compreso, se anche $\mathrm{F}\left(-\frac{\lambda}{2}\,,\,-\frac{\lambda+q-2}{2}\,,1\,,1\right)$ è convergente, la funzione ψ, data dalla (8), soddisferà a tutte le condizioni richieste, anche in questo caso, se la serie $\mathrm{F}\left(-\frac{\lambda}{2}\,,-\frac{\lambda+q-2}{2}\,,1\,,1\right)$ è convergente. Per ciò si richiede che sia:

$$\lambda+2>0 \quad , \quad q+\lambda>0 \quad , \quad q+2\lambda>0 .$$

Poichè supporremo che q possa acquistare tutti valori possibili compresa l'unità, non c'è luogo a considerare, per p, il valore uno.

Divideremo in parti la trattazione del nostro argomento. Nelle prime due tratteremo i casi particolari più importanti per le applicazioni: $p=3$, $q=1$ e $p=2\,,q=1$. Nella terza parte tratteremo il caso più generale $p=2m+1\,,q=1$ e nella quarta quello in cui p e q hanno valori qualunque tutti e due maggiori di uno. Trascureremo di occuparci ulteriormente del caso $p=2m\,,\,q=1$, con $m>1$, essendo le formole da noi già date [1], per questo caso, delle più semplici.

II.

Caso $p=3\,,q=1$. — L'equazione da integrare, in questo caso, la scriveremo

$$(11) \qquad \frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi^2}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial\eta^2}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial\zeta^2}-\frac{\partial^2\varphi}{\partial\tau^2}+k\varphi=0 .$$

[1] In questi Rendic., seduta 5 aprile 1914, *Su l'inversione* ecc., pag. 477 e segg.

Seguendo poi il procedimento usuale, consideriamo la regione finita dello spazio lineare a quattro dimensioni (ξ, η, ζ, τ) limitata dalla varietà conica caratteristica

$$r^2 - (t-\tau)^2 = 0 \quad , \quad r = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2} \; ,$$

avente il vertice nel punto (x, y, z, t) dello stesso spazio, dalla varietà cilindrica $r = \varepsilon$, e da una porzione Σ' di una varietà regolare a tre dimensioni, incontrata, generalmente, in un punto solo da ogni parallela all'asse τ e nella quale, per fissare le idee, sia, oltre che $r^2 < (t-\tau)^2$, anche $t > \tau$. In questa regione applicheremo il teorema di reciprocità a ciascuna delle due coppie di funzioni (φ, φ_0) e (φ, φ_1), φ essendo una soluzione regolare qualunque della (11) e φ_0, φ_1 le due soluzioni che si ottengono dall'espressione generale (5) per le soluzioni fondamentali, facendo in essa, oltre a $p = 3$, $q = 1$, una volta $\lambda = 0$, ed un'altra volta $\lambda = 1$. Queste due funzioni si pongono facilmente sotto la forma:

$$(12) \quad \begin{cases} \varphi_0 = \left(\dfrac{t-\tau}{r} - 1\right) \dfrac{I_1(z)}{z} \quad , \quad \varphi_1 = r\left(\dfrac{t-\tau}{r} - 1\right)^2 \dfrac{I_2(z)}{z^2} \; , \\ z = \sqrt{k}\,\sqrt{(t-\tau)^2 - r^2} \; . \end{cases}$$

Andando al limite, per $\varepsilon = 0$, e chiamando Σ ciò che diventa allora Σ', le due formole che si ottengono al modo precedente, ci dànno:

$$(13) \quad \begin{cases} \displaystyle\int_{t_0}^{t} \varphi(x, y, z, \tau)\, I_1[(t-\tau)\sqrt{k}]\, d\tau = \frac{\sqrt{k}}{4\pi} \int_\Sigma (\varphi D\varphi_0 - \varphi_0 D\varphi)\, d\Sigma = \Phi_0 \, , \\ \displaystyle\int_{t_0}^{t} \varphi(x, y, z, \tau)\, I_2[(t-\tau)\sqrt{k}]\, d\tau = \frac{k}{4\pi} \int_\Sigma (\varphi D\varphi_1 - \varphi_1 D\varphi)\, d\Sigma = \Phi_1 \, , \end{cases}$$

dove t_0 è il valore di τ corrispondente al punto d'incontro di Σ con la retta $r = 0$ e, naturalmente,

$$D\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \cos(n\xi) + \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \cos(n\eta) + \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \cos(n\zeta) - \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \cos(n\tau) \, .$$

Derivando la prima delle (13), rispetto a t, tenendo quindi conto della relazione

$$2\,\frac{dI_1(z)}{dz} = I_2(z) + I_0(z) \; ,$$

e della seconda delle (13) stesse, si trova

$$(13') \qquad \int_{t_0}^{t} \varphi(x, y, z, \tau)\, I_0[(t-\tau)\sqrt{k}]\, d\tau = \frac{2}{\sqrt{k}} \frac{\partial \Phi_0}{\partial t} - \Phi_1 \, .$$

Basta allora derivare nuovamente la (13'), rispetto a t, e tener conto ancora della prima della (13), per trovare la formola richiesta:

$$\text{(A)} \qquad \varphi(x\,,y\,,z\,,t) = -\sqrt{k}\,\Phi_0 + \frac{2}{\sqrt{k}}\frac{\partial^2\Phi_0}{\partial t^2} - \frac{\partial\Phi_1}{\partial t}\,.$$

Formola di Weber. — Osserviamo, prima di tutto, che possiamo scrivere

$$\varphi_0 = \frac{1}{kr}\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}\right) I_0(z),$$

e che, analogamente, tenendo conto che

$$\frac{2}{z}\,I_2(z) = I_1(z) - \frac{d}{dz}\,I_2(z) = 2\,\frac{d}{dz}\left[\frac{1}{z}\,\frac{dI_0(z)}{dz}\right],$$

si può scrivere

$$\varphi_1 = \frac{1}{k^2 r}\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}\right)^2 I_0(z).$$

Supponiamo ora che la porzione di varietà Σ a tre dimensioni che compare nella formola (A) faccia parte dell'iperpiano $\tau = 0$ e che, quindi, sia:

$$D\varphi = -\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}\right)_{\tau=0} \quad , \quad D\varphi_0 = \left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial t}\right)_{\tau=0} \quad , \quad D\varphi_1 = \left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial t}\right)_{\tau=0},$$

per cui, se poniamo:

$$\frac{r}{4\pi}\int_\Omega \varphi\, d\Omega = \psi(r) \quad , \quad \frac{r}{4\pi}\int_\Omega \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}\right)_{\tau=0} d\Omega = \Psi(r)\,,$$

Ω essendo la superficie di una sfera ordinaria di raggio eguale all'unità appartenente all'iperpiano $\tau = 0$, col centro nel punto $(x\,,y\,,z\,,0)$ di questo iperpiano, avremo:

$$\Phi_0 = \sqrt{k}\int_0^t r\,dr\left[\psi(r)\,\frac{\partial\varphi_0}{\partial t} + \Psi(r)\,\varphi_0\right],$$

$$\Phi_1 = k\int_0^t r\,dr\left[\psi(r)\,\frac{\partial\varphi_1}{\partial t} + \Psi(r)\,\varphi_1\right].$$

Sostituendo questi valori di Φ_0 e Φ_1 nella (A) si ha subito la formola

$$\varphi(x\,,y\,,z\,,t) = \psi'(t) + \Psi(t) + \frac{kt}{2}\,\psi(t) +$$
$$+ \int_0^t dr\left[\psi(r)\,\frac{\partial}{\partial t} + \Psi(r)\right]\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}\right)\times$$
$$\times\left\{-I_0(z) + \frac{2}{k}\,\frac{\partial^2}{\partial t^2}\,I_0(z) - \frac{1}{k}\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}\right)\frac{\partial}{\partial t}\,I_0(z)\right\},$$

con

$$z = \sqrt{k}\,\sqrt{t^2 - r^2}\,,$$

e dove $\psi'(t)$ indica la derivata di $\psi(t)$ rispetto al suo argomento t. Basta allora ricordare che

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\partial^2}{\partial t^2} + k\right) I_0(z) = 0$$

perchè la formola precedente si riduca subito a quella di Weber

$$(A') \qquad \varphi(x, y, z, t) = \psi'(t) + \Psi(t) + \frac{kt}{2}\psi(t) -$$
$$- \int_0^t dr \left[\psi(t)\frac{\partial}{\partial t} + \Psi(r)\right] \frac{\partial}{\partial r} I_0\left[\sqrt{k}\sqrt{t^2 - r^2}\right].$$

Per $k = 0$ la formola si riduce ai due suoi primi termini, e diventa la formola di Poisson. Dalla (A) sarebbe pure facile ottenere la generalizzazione della formola di Kirchhoff al caso di onde smorzate che però non può interpretarsi come traducente un principio di Huyghens che, per il caso di onde smorzate, non sussiste.

III.

Caso $p = 2$, $q = 1$. — In questo caso l'equazione da integrare si scriverà

$$(14) \qquad \frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial\eta^2} - \frac{\partial^2\varphi}{\partial\tau^2} + k\varphi = 0,$$

e, per k positiva, può interpretarsi come una trasformata dell'equazione delle onde cilindriche smorzate. Questo caso particolare della nostra quistione è importante anche perchè le operazioni di cui ha bisogno il metodo delle caratteristiche si possono eseguire tutte nello spazio ordinario.

Interpretiamo dunque ξ, η e τ come le coordinate cartesiane ortogonali di un punto dello spazio, e consideriamo la porzione di spazio limitata dal cono caratteristico

$$r^2 - (t - \tau)^2 = 0 \quad , \quad r = \sqrt{(x - \xi)^2 + (y - \eta)^2},$$

avente il vertice nel punto (x, y, t), dal cilindro $r = \varepsilon$ e dalla porzione σ' di una superficie regolare, incontrata, generalmente, in un punto solo da ogni parallela all'asse τ e tale che, per fissare le idee, in tutta questa porzione di spazio, oltre a $r^2 < (t - \tau)^2$, sia $t > \tau$. Il procedimento da seguire ora è in tutto analogo a quello seguìto nel caso precedente. Chiamando ancora φ_0 e φ_1 le due soluzioni della (14) che si ottengono dalla formola generale (5) facendo in questa, oltre a $p = 2$, $q = 1$ anche $\lambda = 0$, e $\lambda = 1$, applichiamo il teorema di reciprocità, relativo alla (14), alle due coppie di funzioni (φ, φ_0) e (φ, φ_1) dove φ è una soluzione regolare qualunque della (14), nella porzione di spazio che innanzi abbiamo indicata e andiamo al limite per $\varepsilon = 0$.

Notiamo, prima di andare avanti, che le due funzioni φ_0 e φ_1 hanno ora per espressioni:

$$(15)\qquad \left\{\begin{aligned} \varphi_0 &= \frac{I_{\frac{1}{2}}(z)}{z^{\frac{1}{2}}} \log \frac{\sqrt{\theta}}{1+\sqrt{1-\theta}}, \\ \varphi_1 &= (t-\tau)\frac{I_{\frac{3}{2}}(z)}{z^{\frac{3}{2}}}\left[\log \frac{\sqrt{\theta}}{1+\sqrt{1-\theta}} + \sqrt{1-\theta}\right], \end{aligned}\right.$$

dove:

$$\theta = \frac{r^2}{(t-\tau)^2} \quad , \quad z = \sqrt{k}\sqrt{(t-\tau)^2 - r^2}\,.$$

Chiamando poi σ ciò che diventa σ', per $\varepsilon = 0$, e, notando che:

$$\frac{I_{\frac{1}{2}}(z)}{z^{\frac{1}{2}}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{\operatorname{Sen} z}{z} \quad , \quad \frac{I_{\frac{3}{2}}(z)}{z^{\frac{1}{2}}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{d}{dz}\,\frac{\operatorname{Sen} z}{z}\,,$$

dove Sen è il simbolo di seno iperbolico, possiamo scrivere le due formole:

$$(16)\qquad \left\{\begin{aligned} &\int_{t_0}^{t} \varphi(x,y,\tau)\,\frac{\operatorname{Sen}[(t-\tau)\sqrt{k}]}{(t-\tau)\sqrt{k}}\,d\tau = \\ &\qquad = -\frac{1}{2\sqrt{2\pi}}\int_\sigma (\varphi D\varphi_0 - \varphi_0 D\varphi)\,d\sigma = \Phi_0\,, \\ &\int_{t_0}^{t} \varphi(x,y,\tau)\,\frac{\partial}{\partial t}\,\frac{\operatorname{Sen}[(t-\tau)\sqrt{k}]}{(t-\tau)\sqrt{k}}\,d\tau = \\ &\qquad = -\frac{k}{2\sqrt{2\pi}}\int_\sigma (\varphi D\varphi_1 - \varphi_1 D\varphi)\,d\sigma = \Phi_1\,, \end{aligned}\right.$$

i simboli t_0 e D avendo i significati analoghi a quelli del caso precedente. Basta derivare la prima di queste due formole, rispetto a t, e tener conto della seconda di esse per aver la formola cercata

$$\text{(B)}\qquad \varphi(x,y,t) = \frac{\partial \Phi_0}{\partial t} - \Phi_1\,.$$

Caso in cui σ appartiene al piano $\tau = 0$. — In questa ipotesi si ha:

$$\Phi_0 = -\frac{1}{2\sqrt{2\pi}}\int_\sigma \left(\varphi\,\frac{\partial \varphi_0}{\partial t} + \varphi_0\,\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_{\tau=0} d\sigma\,,$$

$$\Phi_1 = -\frac{k}{2\sqrt{2\pi}}\int_\sigma \left(\varphi\,\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \varphi_1\,\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_{\tau=0} d\sigma\,,$$

σ essendo l'area della circonferenza di raggio t del piano $\tau = 0$ col centro nel punto $(x, y, 0)$, e quindi la formola (B) si può porre sotto la forma

$$\varphi(x, y, t) = -\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \frac{\partial}{\partial t} \int_\sigma \varphi \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial t} - k\varphi_1\right)_{\tau=0} d\sigma - \\ - \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \int_\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial t} - k\varphi_1\right)_{\tau=0} d\sigma .$$

Notando poi che

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial t} - k\varphi_1 = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t^2 - r^2}} \operatorname{Cos}\left(\sqrt{k}\sqrt{t^2 - r^2}\right),$$

il Cos essendo il simbolo di coseno iperbolico, la formola stessa diventa

$$\text{(B}'\text{)} \qquad \varphi(x, y, t) = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t} \int_\sigma \varphi \frac{\operatorname{Cos}\left(\sqrt{k}\sqrt{t^2 - r^2}\right)}{\sqrt{t^2 - r^2}} d\sigma + \\ + \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \frac{\operatorname{Cos}\left(\sqrt{k}\sqrt{t^2 - r^2}\right)}{\sqrt{t^2 - r^2}} d\sigma .$$

Per $k = 0$, questa formola diventa quella notissima di Parseval-Poisson.

IV.

Caso $p = 2m + 1$ *con* $m > 1$, $q = 1$. — Poniamo la nostra equazione, in questo caso, sotto la forma

$$\text{(17)} \qquad \sum_1^p {}_i \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi_i^2} - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \tau^2} + k\varphi = 0 .$$

Chiamiamo R′ la regione finita dello spazio lineare S_{p+1} a $p + 1$ dimensioni, in cui (ξ_i, τ) sono le coordinate di un punto generico, limitata dalla varietà conica caratteristica

$$r^2 - (t - \tau)^2 = 0 \quad , \quad r = \sqrt{\sum_1^p {}_i (x_i - \xi_i)^2} ,$$

dalla varietà cilindrica $r = \varepsilon$, ε essendo una costante che poi faremo tendere a zero, e dalla porzione Σ' di una varietà regolare a p dimensioni, incontrata, generalmente, in un punto solo da ogni parallela all'asse τ, nella quale sia $r^2 < (t - \tau)^2$ e, per fissare le idee, anche $t > \tau$. Al limite, poi, per $\varepsilon = 0$, chiamiamo Σ ciò che diventa Σ'.

Applicheremo ora il teorema di reciprocità, relativo alla (17), nella regione R′ ad una soluzione regolare qualunque, ma fissa, φ di (17) ed a ciascuna delle soluzioni fondamentali:

$$(18)\quad \varphi_\lambda = (t-\tau)^\lambda\,\theta^{1-\frac{p}{2}}(1-\theta)^{m+\lambda}\,F\left(\frac{\lambda+2}{2},\frac{\lambda+1}{2},m+\lambda+1,1-\theta\right)\cdot \cdot z^{-(m+\lambda)}\,I_{m+\lambda}(z)\,,$$

con

$$\theta = \frac{r^2}{(t-\tau)^2}\quad,\quad z = \sqrt{k}\,\sqrt{(t-\tau)^2 - r^2}\,,$$

ed in cui si suppone che λ acquisti tutti i valori $-1, 0, 1, 2, \ldots, \infty$ per i quali valori di λ le condizioni (10) sono soddisfatte. Le formole che così si ottengono, al limite, per $\varepsilon = 0$, ci daranno le infinite relazioni seguenti:

$$(19)\quad \int_{t_0}^{t}\varphi(x_i,\tau)\,(t-\tau)^{m-1}\,I_{m-1+l}\left[(t-\tau)\sqrt{k}\right]d\tau = \Phi_l\,,\quad l = 0, 1, 2, \ldots$$

dove le Φ_l sono espressioni note costruite con i valori che φ e $D\varphi$ acquistano nei punti di Σ, e t_0 è il valore di τ corrispondente al punto d'incontro di Σ con la retta $r = 0$.

Non tutte le relazioni (19) sono necessarie per ottenere l'integrazione della (17), ma la loro considerazione complessiva permette di esporre il nostro procedimento con maggiore semplicità e simmetria.

Il primo passo consisterà nel dimostrare che dalle (19) si possono ottenere le altre relazioni:

$$(20)\quad \int_{t_0}^{t}\varphi(x_i,\tau)\,(t-\tau)^{m-2}\,I_{m-2+l}\left[(t-\tau)\sqrt{k}\right]d\tau = \Phi_l^{(1)}\,,\quad l = 0, 1, 2, \ldots$$

in cui le $\Phi_l^{(1)}$ sono combinazioni molto semplici delle Φ_l.

Cominciamo a far vedere che, data la serie delle relazioni (19), può facilmente aggiungersene un'altra che corrisponde al valore -1 di l. Se, infatti, deriviamo, rispetto a t, la relazione che si ottiene dalle (19) per $l = 0$, tenendo conto della formola

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{(t-\tau)^{m-1}\,I_{m-1}\left[(t-\tau)\sqrt{k}\right]\right\} = \sqrt{k}\,(t-\tau)^{m-1}\,I_{m-2}\left[(t-\tau)\sqrt{k}\right],$$

troviamo subito

$$(19')\quad \int_{t_0}^{t}\varphi(x_i,\tau)\,(t-\tau)^{m-1}\,I_{m-2}\left[(t-\tau)\sqrt{k}\right]d\tau = \frac{1}{\sqrt{k}}\frac{\partial\Phi_0}{\partial t} = \Phi_{-1}\,.$$

Supponiamo ora completata la serie delle relazioni (19) con la (19′). Derivando rispetto a t una qualunque delle (19), abbiamo

$$(m-1)\int_{t_0}^{t} \varphi(x_i\,,\tau)\,(t-\tau)^{m-2}\,\mathrm{I}_{m-1+l}\left[(t-\tau)\sqrt{k}\right]d\tau+$$

$$+\frac{\sqrt{k}}{2}\int_{t_0}^{t} \varphi(x_i\,,\tau)\,(t-\tau)^{m-1}\left[\mathrm{I}_{m+l}(\ldots)+\mathrm{I}_{m-2+l}(\ldots)\right]d\tau=\frac{\partial \Phi_l}{\partial t}\,,$$

tenuto conto della formola

$$(a)\qquad 2\,\mathrm{I}'_n(z)=\mathrm{I}_{n+1}(z)+\mathrm{I}_{n-1}(z)\,.$$

Dalla relazione precedente, con l'aiuto delle (19) ancora e (19′), si ottiene

$$(21)\qquad \int_{t_0}^{t} \varphi(x_i\,,\tau)\,(t-\tau)^{m-2}\,\mathrm{I}_{m-2+l}\left[(t-\tau)\sqrt{k}\right]d\tau=$$

$$=\frac{1}{m-1}\left\{\frac{\partial \Phi_{l-1}}{\partial t}-\frac{\sqrt{k}}{2}(\Phi_l+\Phi_{l-2})\right\}=\Phi_l^{(1)}\,,$$

ed in questa formola l può variare, evidentemente, soltanto da $l=1$ ad $l=\infty$. Resta a trovare quella delle (20) che corrisponde al valore $l=0$. Perciò, seguendo un procedimento già altra volta indicato, deriviamo la (19′), rispetto a t in due modi: una prima volta considerando $(t-\tau)^{m-1}\,\mathrm{I}_{m-2}(\ldots)$ come prodotto $(t-\tau)$ e di $(t-\tau)^{m-2}\,\mathrm{I}_{m-2}(\ldots)$, ed applicando ancora la stessa relazione fra le funzioni di Bessel che ci ha procurata la (19′) un'altra volta considerando $(t-\tau)^{m-1}\,\mathrm{I}_{m-2}(\ldots)$ come prodotto di $(t-\tau)^{m-1}$ e di $\mathrm{I}_{m-2}(\ldots)$, ed esprimendo la derivata di I_{m-2} per le stesse funzioni di Bessel. Dal paragone delle due formole risultanti si arriva subito alla relazione domandata

$$(21')\qquad \int_{t_0}^{t} \varphi(x_i\,,\tau)\,(t-\tau)^{m-2}\,\mathrm{I}_{m-2}\left[(t-\tau)\sqrt{k}\right]d\tau=$$

$$=\frac{1}{(2m-3)\sqrt{k}}\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2}-k\right)\Phi_0=\Phi_0^{(1)}\,.$$

Come ora dalle (19) siamo passati alle (20), ossia (21) e (21′), ripetendo $m-1$ volte questo processo di riduzione, arriveremo alle formole:

$$(22)\qquad \int_{t_0}^{t} \varphi(x_i\,,\tau)\,\mathrm{I}_l\left[(t-\tau)\sqrt{k}\right]d\tau=\Phi_l^{(m-1)}\,,\qquad l=0\,,1\,,2\,\ldots$$

Basta allora derivare la prima di queste relazioni, rispetto a t, e tener conto della seconda per avere la formola definitiva

$$(C)\qquad \varphi(x_i\,,t)=\frac{\partial \Phi_0^{(m-1)}}{\partial t}-\sqrt{k}\,\Phi_1^{(m-1)}\,.$$

V.

Caso generale: p e $q \geq 2$. — Cominciamo col ricordare alcune identità analitiche che, almeno per certi casi particolari, sono molto note. Come si ricava subito dalla relazione

$$e^{z\cos\omega} = \sum_0^\infty {}_n \frac{z^n}{n!} \cos^n\omega = I_0(z) + 2 \sum_1^\infty {}_m I_m(z) \cos(m\omega) ,$$

sostituendo, nel secondo membro, $\cos(m\omega)$ espresso per le potenze di $\cos\omega$, sussiste la relazione generica

$$\left(\frac{z}{2}\right)^\nu = \sum_0^\infty {}_s (-1)^s \frac{(\nu + 2s)(\nu + s - 1)!}{s!} I_{\nu+2s}(z) , \tag{23}$$

in cui ν è, naturalmente, un numero intero. Questa identità, del resto, si dimostra immediatamente per $\nu = 0$, derivando ambo i membri, e tenendo conto della relazione (a). Per ogni altro valore di ν si dimostrerà, con la stessa facilità, col metodo dell' induzione completa e con lo stesso procedimento col quale abbiamo detto che si dimostra per $\nu = 0$.

La formola (23) vale anche per ogni valore di ν, sostituendo $\Gamma(\nu + s)$ al posto di $(\nu + s - 1)!$ purchè ν non sia un intero negativo, e si può trovare la dimostrazione di essa nel libro di Nielsen [*Handbuch der Theorie der Cylinderfunk,* § 33, form. (4), e § 108, form. (1)].

Ciò posto ritorniamo alla nostra questione e consideriamo l'equazione da integrare, nel caso generale di p e $q \geq 2$, sotto la forma (1). Consideriamo la regione dello spazio lineare S_{p+q} a $p + q$ dimensioni di cui (ξ_i, η_j) sono le coordinate di un punto, limitata dalla varietà conica caratteristica

$$r^2 - t^2 = 0 \quad , \quad r = \sqrt{\sum_1^p {}_i (x_i - \xi_i)^2} \quad , \quad t = \sqrt{\sum_1^q {}_j (y_j - \eta_j)^2} \, ,$$

avente il vertice nel punto (x_i, y_j) di S_{p+q}, dalla varietà cilindrica $r = \varepsilon$ e dalla porzione Σ' di una varietà a $p + q - 1$ dimensioni soddisfacente alle solite proprietà generali, e nella quale regione supponiamo, e solo per fissare le idee, che sia $r^2 \leq t^2$. In questa regione, come di solito, applicheremo il teorema di reciprocità, relativo alla (1), ad ogni coppia di soluzioni di questa equazione di cui una φ sia fissa e rappresenti una soluzione regolare generica di essa, mentre l'altra soluzione della coppia sia una di quelle date dalla (5) in cui λ, oltre a soddisfare alle (10), sarà ulteriormente precisata come presto diremo. Al solito modo, facendo tendere ε a zero, e

chiamando Σ ciò che diventa Σ', al limite, saremo condotti ad una serie di relazioni del tipo

$$(24)\qquad \int_C \varphi(x_i\,;\eta_j)\, t^{\frac{p-q}{2}-1}\, \mathrm{I}_{\frac{p+q}{2}+\lambda-1}\left(t\sqrt{k}\right) dC = \Phi_\lambda\,,$$

dove C è la regione dello spazio lineare a q dimensioni limitata dalla varietà Σ e Φ_λ un'espressione integrale estesa a Σ in cui la funzione incognita φ compare, oltre che con i suoi proprii valori, con quelli della sua derivata conormale.

Nella (24) supporremo di dare a λ sempre valori interi soddisfacenti, s'intende, alle (10); e notiamo che, se queste condizioni sono soddisfatte per un determinato valore di λ, lo sono pure per ogni valore intero successivo. Fissato allora λ come, nei diversi casi, sarà indicato, noi prenderemo in considerazione le infinite relazioni (24) seguenti:

$$(24')\qquad \int_C \varphi(x_i\,,\eta_j)\, t^{\frac{p-q}{2}-1}\, \mathrm{I}_{\frac{p+q}{2}-1+\lambda+2l}\left(t\sqrt{k}\right) dC = \Phi_l\,, \qquad l = 0\,,1\,,2\,,\dots\infty\,.$$

Supponiamo ora che si tratti del caso più semplice in cui p e q sono entrambi dispari, e gli indici quindi delle funzioni di Bessel che compaiono nei primi membri delle relazioni precedenti sieno numeri interi. In questo caso possiamo supporre che nelle (24') sia, senz'altro, $\lambda = 0$ pel quale valore le (10) sono evidentemente soddisfatte. Dalla (23) segue subito che possiamo sempre determinare, nell'ipotesi fatta, infiniti valori numerici c_l in modo che, moltiplicando le (24') per le c_l e sommando, si abbia

$$(25)\qquad \int_C \varphi(x_i\,,\eta_j)\, t^{p-2}\, dC = \sum_0^\infty{}_l\, c_l\, \Phi_l\,.$$

Poniamo ora, per brevità,

$$\Delta_q^2 = \sum_1^q{}_j \frac{\partial^2}{\partial y_j^2}\,,$$

e notiamo che

$$(\Delta_q^2)^{\frac{p+q-4}{2}}\, t^{p-2} = \mathrm{A}(p\,,q)\, t^{2-q}\,,$$

dove

$$\mathrm{A}(p\,,q) = (p-2)\,(p-4)\dots(4-q)\times(p+q-4)\,(p+q-6)\dots 4\,.\,2\,.$$

Si ricava allora subito dalla (25),

$$(25')\qquad \mathrm{A}(p\,,q)\int_C \varphi(x_i\,,\eta_j)\, t^{2-q}\, dC = (\Delta_q^2)^{\frac{p+q-4}{2}} \sum_0^\infty{}_l\, c_l\, \Phi_l\,.$$

Basta applicare, infine, un'altra volta l'operazione Δ_q^2 ai due membri dell'equazione precedente per trovare la formola definitiva

$$\text{(D)} \qquad 2(q-2)\,A(p\,,q)\,\frac{\pi^{\frac{q}{2}}}{\Gamma\left(\frac{q}{2}\right)}\,\varphi(x_i\,,y_j) = -\,(\Delta_q^2)^{\frac{p+q-2}{2}} \sum_0^\infty{}_l\, c_l\, \Phi_l.$$

Supponiamo adesso che q sia ancora dispari, mentre p sia pari. Il procedimento innanzi indicato vale inalterato purchè nelle (24') si prenda $\lambda = 1$, e, poichè gli indici delle funzioni di Bessel, in questo caso, sono metà di numeri dispari, si tenga conto della (23) pel caso in cui ν è la metà di numeri dispari. Il caso particolare in cui $p = 2$ non fa eccezione.

Quando q è pari, applicando il metodo precedente, da un certo punto in poi, al primo membro delle equazioni che si dedurrebbero dall'equazione corrispondente alla (25), compare lo zero e non si ottengono che delle identità. Però se, pur supponendo q pari, p è dispari, si possono ottenere delle formole che risolvono il problema della integrazione operando nella regione $r^2 > t^2$, invece che nell'altra in cui $r^2 < t^2$.

Un caso di assoluta impossibilità di risolvere il problema propostoci, col metodo da noi indicato si ha quindi soltanto allorchè p e q sono contemporaneamente pari. La impossibilità però è da imputarsi solo alla natura delle soluzioni fondamentali adoperate e non al metodo. Per poter raggiungere il nostro scopo quando q è pari bisognerebbe introdurre, come soluzioni fondamentali, delle soluzioni della nostra equazione che sieno della forma

$$t^\lambda \varphi_\lambda \left[\log t + C(t\,,r)\right],$$

dove $t^\lambda \varphi_\lambda$ è la soluzione generica definita dalla (5) e $C(t\,,r)$ una nuova funzione di t ed r tale che il prodotto $C\varphi_\lambda$ continui ad annullarsi sulla varietà $t^2 = r^2$, mentre sulla varietà $r = 0$ diventi infinita di ordine più piccolo di φ_λ stessa. La funzione C si può certamente determinare, ma non pare che si possa assegnare ad essa una espressione sufficientemente semplice.

Le difficoltà precedenti, del resto, sono quelle stesse che ha notato il Coulon nella sua tesi (pag. 97).

Matematica. — *Su certe equazioni integrali del Kneser e sulla loro generalizzazione.* Nota di Giulio Andreoli, presentata dal Corrispondente R. Marcolongo [1].

In una recente Memoria [2] il prof. A. Kneser si è occupato di un tipo nuovo di equazioni integrali, che egli chiama « *belastete* ». Esse si ottengono (ed appunto di qui egli dà la denominazione) se in luogo di considerare le vibrazioni di una corda o di una membrana omogenea, si studiano le vibrazioni di una corda o di una membrana che rispettivamente sieno caricate da pesi addizionali in punti singolari e lungo curve singolari.

Ora mi propongo di mostrare in questa breve Nota, come si possano studiare queste equazioni, servendosi unicamente dei risultati del Fredholm: ritrovando così una posizione del Kneser che considera queste sue equazioni proprio come dedotte da quelle del Fredholm, sostituendo all' integrale ordinario un integrale « sopralineato ».

Col metodo che daremo si potranno non solo estendere immediatamente i risultati al caso che sulla corda o sulla membrana vi sia una distribuzione di masse su un insieme, rispettivamente di misura (esterna) lineare o superficiale nulla, ma si potranno anche trattare i casi analoghi per le equazioni del Volterra, casi che corrispondono ad un impulso (o variazione) istantaneo e finito in una legge d'ereditarietà.

1. Rimanendo, per semplicità, nel campo ad una dimensione, e supponendo che sieno in numero finito n i punti « caricati » le equazioni caricate, si possono scrivere con leggera modifica:

$$\varphi(x)+\lambda\left\{\int_0^1 \mathrm{N}(x\alpha)\,\varphi(\alpha)\,d\alpha+\sum_{\nu=1}^{n}\mathrm{M}_\nu\,\mathrm{N}(x\alpha_\nu)\,\varphi(\alpha_\nu)\right\}=f(x).$$

Il Kneser suppone che le quantità M_ν sieno essenzialmente positive: questa è una condizione importantissima specialmente pei concetti d'ortogonalità.

Come abbiamo detto, le α_ν sono in numero di n. Definiamo ora una funzione continua, finita e simmetrica (se si vuole) $\mathrm{H}(x\xi)$ che per ξ eguale ad α_ν assuma il valore $\mathrm{M}_\nu\,\mathrm{N}(x\alpha_\nu)$; inoltre definiamo un'altra funzione continua [3] $l(\xi\,,\varepsilon)$ nel seguente modo:

[1] Pervenuta all'Accademia il 16 agosto 1914.

[2] Kneser, *Belastete Integralgleichungen,* Rend. Circ. Mat. Pal., tom. XXXVII, an. 1914.

[3] Si riconosce qui agevolmente la formazione di quei « *denti* » usati nella teoria delle funzioni di linea del Volterra.

1°) negli intervalli $(\alpha_\nu - \varepsilon + \varepsilon^2 \, , \, \alpha_\nu + \varepsilon - \varepsilon^2)$, essa è costante ed eguale a k;

2°) negli intervalli $(\alpha_\nu - \varepsilon \, , \, \alpha_\nu - \varepsilon + \varepsilon^2)$ cresce (per comodità linearmente) da 0 a k;

3°) negli intervalli $(\alpha_\nu + \varepsilon - \varepsilon^2 \, , \, \alpha_\nu + \varepsilon)$ decresce (per comodità linearmente) da k a 0;

4°) in tutto il rimanente campo è zero: cioè *fuori* degli intervalli $(\alpha_\nu - \varepsilon \, , \, \alpha_\nu + \varepsilon)$.

In sostanza, meccanicamente ciò equivarrebbe a supporre che la massa addizionale non fosse caricata tutta nei punti α_ν, ma fosse distribuita nel loro intorno.

Consideriamo allora l'equazione integrale ordinaria di Fredholm:

$$(1) \qquad \varphi(x) + \lambda \int_0^1 \left\{ \mathrm{N}(xy) + \mathrm{H}(xy) \frac{l(y\,,\varepsilon)}{\sigma(\varepsilon)} \right\} \varphi(y)\, dy = f(x)\,,$$

ove $\sigma(\varepsilon)$ è l'area d'una qualunque di quei « denti » ora formati dalla funzione $l(x\,,\varepsilon)$.

2. È ovvio che per ogni ε non superiore a certi limiti, ed in particolare per ε sufficientemente piccolo, l'integrale

$$\int_0^1 \mathrm{H}(xy) \frac{l(y\varepsilon)}{\sigma(\varepsilon)} \varphi(y)\, dy\,,$$

si scriverà semplicemente, a causa della definizione di l:

$$\sum_{\nu=1}^{n} \int_{\alpha_\nu - \varepsilon}^{\alpha_\nu + \varepsilon} \mathrm{H}(xy) \frac{l(y\varepsilon)}{\sigma(\varepsilon)} \varphi(y)\, dx\,.$$

Applicando indi il teorema del valor medio (il che si può fare poichè le M e quindi le H conservano sempre lo stesso segno nell'intervallo piccolissimo considerato) a questo integrale, esso diventa:

$$\sum_{\nu=1}^{n} \frac{\mathrm{H}(x\alpha_\nu')\, \varphi(\alpha_\nu') \cdot \int_{\alpha_\nu - \varepsilon}^{\alpha_\nu + \varepsilon} l(y\,,\varepsilon)\, dy}{\sigma(\varepsilon)}\,; \qquad \{\alpha_\nu - \varepsilon \leq \alpha_\nu' \leq \alpha_\nu + \varepsilon\}$$

ossia, per la continuità delle funzioni:

$$\sum_{\nu=1}^{n} \frac{\mathrm{H}(x\alpha_\nu)\, \varphi(\alpha_\nu)}{\sigma(\varepsilon)} \cdot \int_{\alpha_\nu - \varepsilon}^{\alpha_\nu + \varepsilon} l(y\varepsilon)\, dy + \varpi\,,$$

ove ϖ tende a zero con ε.

Ma, per la definizione da noi data di H, l e σ, si vede che quell'integrale si può scrivere:

$$\sum_{\nu=1}^{n} M_\nu N(x\alpha_\nu)\varphi(\alpha_\nu) + \varpi ,$$

dunque si ha che l'equazione (1), si può anche scrivere:

$$\varphi(x) + \lambda \left\{ \int_0^1 N(xy)\varphi(y)\,dy + \sum_{\nu=1}^{n} M_\nu N(x\alpha_\nu)\varphi(\alpha_\nu) \right\} = f(x) - \lambda\varpi .$$

Epperò si vede che al tendere di ε a zero, la (1) tende a ridursi proprio alle equazioni caricate o « belastete » del Kneser.

D'altra parte, se adottiamo la solita notazione del Fredholm, il determinante della (1) sarà dato da:

$$D(\lambda) = 1 + \lambda \int_0^1 M(ss)\,ds + \cdots + \frac{\lambda^p}{p!}\int_0^1 \cdots \int_0^1 M\begin{pmatrix} s_1 \dots s_p \\ s_1 \dots s_p \end{pmatrix} ds_1 \dots ds_p + \cdots$$

ove

$$M(xy) = N(xy) + H(xy)\frac{l(y\varepsilon)}{\sigma(\varepsilon)} .$$

Intanto si può facilmente osservare come si trasformi questo determinante quando alla M si sostituisca il suo valore; e si vede come ovviamente esso sia una funzione continua di ε, essendo quella serie, una serie uniformemente convergente di funzioni continue.

Lo stesso si può dire per l'altra serie $D\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}\lambda$; quindi ne risulta che le equazioni del Kneser si possono trattare mediante la (1), ponendo in essa $\varepsilon = 0$.

Si ritrova così perfettamente il risultato ottenuto per altra via dal Kneser nella sua Memoria al § VI, circa l'uso dell'integrale sopralineato.

3. Naturalmente si vede che il concetto di *ortogonalità caricata* rientra in quello di ortogonalità ordinaria.

Infatti, il nucleo da noi introdotto, non è simmetrico; quindi in luogo di ortogonalità, vi sarà da attendersi una biortogonalità; e precisamente saranno biortogonali le autofunzioni φ e ψ soddisfacenti a

$$\varphi_n(x) + \lambda_n \int_0^1 \left\{ N(xy) + H(xy)\frac{l(y\varepsilon)}{\sigma(\varepsilon)} \right\} \varphi_n(y)\,dy = 0 ,$$

$$\psi_m(x) + \lambda_m \cdot \int_0^1 \left\{ N(yx) + H(yx)\frac{l(x\,,\varepsilon)}{\sigma(\varepsilon)} \right\} \psi_m(y)\,dy = 0 ,$$

ove λ_n e λ_m sono autovalori.

Osserviamo che in quest'ultima equazione si presenta il limite

$$\lim \frac{l(x\varepsilon)}{\sigma(\varepsilon)} \,;$$

il numeratore per $x = \alpha_\nu$ è proprio k; il denominatore, che invece è l'area d'un dente per ε sufficientemente piccolo, è dato da $k\varepsilon + \varpi$, quindi si vede che quel limite per $x = \alpha_\nu$ tende all'infinito come $\frac{1}{\varepsilon}$.

Invece per $x \neq \alpha_\nu$ è ovvio che $l(x\varepsilon)$ ed $\frac{l(x\,,\,\varepsilon)}{\sigma(\varepsilon)}$ al diminuire di ε tendono a diventare e a restare zero, in virtu della definizione.

Dunque la seconda delle due equazioni ora scritte, si presenta con qualche singolarità, di natura polare, se si effettua direttamente il passaggio $\varepsilon = 0$; epperò occorre passare al limite per $\varepsilon = 0$.

È facile poi vedere che scritte effettivamente le condizioni di biortogonalità delle φ e delle ψ si ritrovano proprio quelle di ortogonalità caricata.

4. Come abbiamo già detto, è possibile in un modo perfettamente analogo estendere gli stessi concetti del Kneser alle equazioni integrali di Volterra; cioè considerare le

$$\varphi(x) + \lambda \left\{ \int_0^x \mathrm{N}(xy)\, \varphi(y)\, dy + \sum_{\{0\}}^{\{x\}} \mathrm{M}_\nu\, \mathrm{N}(x\alpha_\nu)\, \varphi(\alpha_\nu) \right\} = f(x)\,,$$

ove col simbolo $\{x\}$ intendiamo la più piccola delle α_ν maggiori o eguali ad x.

La trattazione di queste equazioni, corrispondenti ad un concetto di ereditarietà « *caricata* » si può fare nello stesso modo che per le altre, col simbolo d'integrale sopralineato del Kneser, giustificandone l'uso nella stessa maniera che per l'altro caso.

Anzi, sempre con lo stesso metodo, si potrebbero trattare le più generali equazioni (o sistemi) integro-differenziali caricate, a limiti qualunque.

Matematica. — *Problema del parallelepipedo rettangolo nel caso dell'elasticità ereditaria.* Nota II della dott.ssa Angela Maria Molinari, presentata dal Corrispondente A. Di Legge [1].

Mi propongo qui di mostrare alcune trasformazioni dei risultati ottenuti nella Nota I.

La formula integrale che dà $S(\vartheta)$

$$S(\vartheta)=\frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty}^{+i\infty}\frac{\Psi(\omega)}{a^2-a\Psi(\omega)}e^{\omega z}\,d\omega \tag{1}$$

può trasformarsi in una serie in diverse forme secondo le forme che si hanno, o si suppongono avere, per la $\Psi(\Delta)$.

Un caso frequente è che $\Psi(\Delta)$ nell'intorno dell'infinito sia, o si supponga, sviluppabile sotto la forma

$$\Psi(\Delta)=\frac{C}{\Delta}+\frac{C_1}{\Delta^2}+\cdots+\frac{C_n}{\Delta^{n+1}}+\cdots$$

Si potrà allora sviluppare l'operatore $\dfrac{\Psi(\Delta)}{a^2-a\Psi(\Delta)}$ in una serie

$$\frac{\Psi(\Delta)}{a^2-a\Psi(\Delta)}=\frac{C}{a^2}\cdot\frac{1}{\Delta}+\left(\frac{C_1}{a^2}+\frac{C_2}{a^3}\right)\frac{1}{\Delta^2}+\left(\cdots\cdots\right)\frac{1}{\Delta^3}+\cdots$$

convergente uniformemente nella zona esterna ad un cerchio di raggio sufficientemente grande.

Se ne deduce, calcolando la funzione generatrice termine a termine, ciò che in tal caso è lecito, e tenendo conto che la funzione generatrice di $\dfrac{1}{\Delta^{n+1}}$ è $\dfrac{\vartheta^n}{n!}$ (per $\vartheta>0$), la seguente serie per $S(\vartheta)$:

$$S(\vartheta)=\frac{C}{a^2}+\left(\frac{C_1}{a^2}+\frac{C_2}{a^3}\right)\frac{\vartheta}{1!}+\cdots$$

All'atto pratico, considerando che tutti i valori numerici della formula hanno origine sperimentale, lo sviluppo si arresta a un numero limitato di termini, i coefficienti dei successivi risultando sperimentalmente inapprezza-

[1] Pervenuta all'Accademia il 14 agosto 1914.

bili. La formula è particolarmente utile per discutere l'andamento iniziale di $S(\vartheta)$.

Senza alcuna difficoltà si può passare a un caso più generale, in cui la $\Psi(\Delta)$ sia meglio rappresentabile con una serie che contenga esponenti non interi e figurino quindi nello sviluppo termini della forma $\frac{b_r}{\Delta^r}$ dove r è un numero reale positivo qualunque. Un siffatto termine dà luogo [1] nell'espressione di $S(\vartheta)$ a un termine corrispondente

$$b_r \frac{\vartheta^{r-1}}{\Gamma(r)},$$

e la trattazione si compie egualmente.

Un altro metodo di sviluppo è il seguente. Noi abbiamo formalmente

$$\frac{\Psi(\Delta)}{a^2 - a\Psi(\Delta)} = \frac{\Psi(\Delta)}{a} \left\{ \frac{1}{a} + \frac{1}{a^2} \Psi(\Delta) + \frac{1}{a^3} \Psi^2(\Delta) + \cdots \right\},$$

ora questo, quando Δ è sostituita da una variabile complessa, soddisfa ad analoghe condizioni di convergenza uniforme come lo sviluppo

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{a^2} \Psi(\Delta) + \frac{1}{a^3} \Psi^2(\Delta) + \cdots,$$

ma in un campo convenientemente modificato. Segue che

$$(2) \qquad \frac{\Psi(\Delta)}{a^2 - a\Psi(\Delta)} V(t) = \frac{1}{a^2} \Psi(\Delta)\, V(t) + \frac{1}{a^3} \Psi^2(\Delta)\, V(t) + \cdots.$$

La validità dello sviluppo si verifica applicando, a primo e secondo membro (a sinistra e senza commutare), l'operatore $[a^2 - a\Psi(\Delta)]$; nel secondo membro esso è applicabile termine a termine, sempre che $V(t)$ soddisfi alle ordinarie condizioni che, per una funzione di origine fisica, si suppongono soddisfatte. Ora, se si indica $\psi(\vartheta)$ la funzione generatrice di $\Psi(\Delta)$, si ha per definizione

$$\Psi(\Delta)\, V(t) = \int_0^\infty \psi(\vartheta)\, V(t-\vartheta)\, d\vartheta\,;$$

similmente indicando con

$$\psi_2(t) = \Psi(\Delta)\, \psi(t) = \int_0^\infty \psi(\vartheta)\, \psi(t-\vartheta)\, d\vartheta$$

[1] Cfr. Nota citata, *Sul calcolo* ecc. art. 36.

la funzione generatrice di $\Psi^2(\Delta)$, cioè $\Psi(\Delta)\,\Psi(\Delta)$, avremo

$$\Psi^2(\Delta)\,V(t) = \int_0^\infty \psi_2(\vartheta)\,V(t-\vartheta)\,d\vartheta\,,$$

e così di seguito. Essendo quindi $\psi_2, \psi_3, \ldots$ le successive funzioni iterate di ψ ottenute con questo metodo, cioè con successive applicazioni dell'operazione $\Psi(\Delta)$, la (2) può scriversi

$$(3)\qquad \frac{\Psi(\Delta)}{a^2 - a\Psi(\Delta)}\,V(t) =$$

$$= \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{a^2}\,\psi(\vartheta) + \frac{1}{a^3}\,\psi_2(\vartheta) + \frac{1}{a^4}\,\psi_3(\vartheta) + \cdots \right\} V(t-\vartheta)\,d\vartheta\,,$$

donde confrontando colla formula (3) della Nota I, ricaviamo che $S(\vartheta)$ ammette anche lo sviluppo

$$S(\vartheta) = \frac{1}{a^2}\,\psi(\vartheta) + \frac{1}{a^3}\,\psi_2(\vartheta) + \frac{1}{a^4}\,\psi_3(\vartheta) + \cdots$$

È notevole come alla stessa formula si pervenga per altra via, e sotto ipotesi lievemente più restrittive, anche col metodo delle funzioni iterate del Volterra. Indichiamo infatti con $W(t)$ il valore, da cercare, del primo membro della (2), cioè scriviamo

$$W(t) = \frac{\Psi(\Delta)}{a^2 - a\Psi(\Delta)}\,V(t)\,.$$

Operando membro a membro con $a^2 - a\Psi(\Delta)$, il che è lecito, si ricava

$$a^2 W(t) - a\Psi(\Delta)\,W(t) = \Psi(\Delta)\,V(t)\,,$$

ovvero, sostituendo al simbolo $\Psi(\Delta)$ l'espressione esplicita dell'operazione che esso rappresenta,

$$a^2 W(t) - a\int_{-\infty}^{t} \psi(t-\tau)\,W(\tau)\,d\tau = \int_{-\infty}^{t} \psi(t-\tau)\,V(\tau)\,d\tau\,.$$

Il secondo membro è funzione conosciuta; indichiamola con $U(t)$; avremo allora

$$a^2\,W(t) - a\int_{-\infty}^{t} \psi(t-\tau)\,W(\tau)\,d\tau = U(t)\,,$$

e questa è un'equazione integrale a cui deve soddisfare l'incognita $W(t)$.

I teoremi del Volterra [1] permettono di risolverla, almeno nel caso in cui ψ sia funzione continua, limitata e si annulli al di fuori di un intervallo finito [condizioni queste che con una dimostrazione opportunamente generalizzata dei teoremi medesimi, potrebbero facilmente rimuoversi]. In tal caso, risolvendo rispetto a $W(t)$, dopo aver diviso per a^2, si ricava

$$W(t) = \frac{1}{a^2} U(t) - \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{t} U(\tau) \varphi(t-\tau) \, d\tau \,, \tag{4}$$

dove

$$-\varphi = \frac{1}{a^2} \psi + \frac{1}{a^3} \psi_2 + \frac{1}{a^4} \psi_3 + \cdots ,$$

essendo $\psi_2, \psi_3, \ldots$ le successive *funzioni iterate* della ψ ottenute con le formule del Volterra. È facile verificare che questa soluzione coincide con la (3).

Fisiologia vegetale. — *Sull'azione dell'idrogenione e di alcuni anioni sul periodo germinativo dell'Avena sativa.* Nota del dott. F. Plate, presentata dal Socio prof. R. Pirotta [2].

In diverse Note preventive ho comunicato i risultati di una prima serie di esperienze eseguite collo scopo di studiare l'azione dei singoli nitrati solubili, e più propriamente dei cationi, sul periodo germinativo dell'*Avena sativa*. Ho creduto opportuno di seguire in questo mio primo studio biologico dei cationi, per quanto fosse possibile, il sistema periodico degli elementi.

Era però interessante di estendere le ricerche anche all'azione dell'idrogenione e di alcuni anioni, e precisamente di quelli che più di frequente trovansi anche nel corpo delle piante, quali il clorione (Cl'), nitrione (NO_3'), SO_4''-ione e Po_4'''-ione. Per conoscere meglio l'azione degli anioni, era perciò necessario di lasciare lo stesso catione facendo variare solo l'anione; e credetti perciò opportuno di adoperare addirittura gli acidi rispettivi.

Il metodo sperimentale seguìto in questa serie di ricerche fu il medesimo, già adottato per i nitrati, e che mi diede sempre i migliori risultati. Adoperai le solite soluzioni normali, cioè $^N/_{50}$, $^N/_{100}$, $^N/_{200}$, $^N/_{400}$, $^N/_{800}$, $^N/_{1600}$, e $^N/_{3200}$, previamente titolate. Le piantine di *Avena sativa* furono immerse nelle soluzioni il 5° giorno, quando il germoglio aveva raggiunto in media un accrescimento di cm. 8,5, e la radice un accrescimento di cm. 9,5 circa.

Per ogni acido sono qui raggruppati i risultati medii ottenuti nell'accrescimento:

[1] Cfr. V. Volterra, *Sopra alcune questioni di inversioni di integrali definiti* (Annali di Matematica, 1897, ser. II, vol. 25, pp. 139-178.

[2] Pervenuta all'Accademia il 5 agosto 1914.

ACIDO CLORIDRICO.

Accrescimento del germoglio

	N/50	N/100	N/200	N/400	N/800	N/1600	N/3200	Controllo H_2O dist.	Controllo Acqua di fonte
5° giorno	6.4	7.8	8.1	9.7	8.7	9.2	7.7	8.1	7.4
6° »	—	8.5	9.4	11.7	10.3	10.9	9.1	10.3	9.2
7° »	—	8.6	10.3	12.8	11.6	13.2	10.7	12.4	11.1
8° »	—	—	10.7	13.7	12.7	14.5	10.7	14.8	13.5
9° »	—	—	—	14.4	13.5	15.4	13.8	16.2	16.2
10° »	—	—	—	14.7	14.1	16.1	14.9	17.9	18.7
11° »	—	—	—	14.9	14.6	16.6	15.7	19.4	20.6
12° »	—	—	—	—	14.9	16.9	16.4	20.8	22.3
13° »	—	—	—	—	15.1	17.1	16.9	21.6	23.9
14° »	—	—	—	—	—	17.2	17.3	22.4	25.6

Accrescimento della radice

Nullo per tutte le soluzioni.

Guardando la tabella coi suoi risultati medii, si nota un primo fatto importante: l'accrescimento del germoglio aumenta gradatamente coll'aumento della diluizione, tanto che le piantine che si sviluppano specialmente nelle soluzioni N/800, N/1600 e N/3200, si avvicinano sempre più ai risultati ottenuti con i controlli, sia in acqua distillata, sia in acqua di fonte. A cominciare dall'8° giorno, tutti i germogli incominciano leggermente ad ingiallire dal l'apice vegetativo; col passare dei giorni, questo ingiallimento si estende mano mano verso il centro della foglia guainante, nel 13° giorno incomincia proprio il disseccamento. Ora, il progressivo ingiallimento che si nota è dovuto molto probabilmente all'azione acida dell'anione; per cui, salendo esso fino all'apice della foglia guainante, comincia ad esplicare la sua azione acida anche perchè molto probabilmente aumenterà la concentrazione dell'acido a causa dell'evaporazione che ha luogo più o meno rapidamente a traverso lo stoma acquifero dell'apice vegetativo. Fatta questa eccezione per tutte le foglie guainanti ed in tutte le soluzioni, si può però dire, che per il resto, l'accrescimento per le soluzioni N/800, N/1600 e N/3200, è quasi normale.

Se prendiamo invece a considerare la radice, notiamo che il suo sviluppo è immediatamente arrestato in tutte indistintamente le soluzioni: essa acquista l'aspetto di un organo morto, o, meglio, in stato di vita sospesa.

ACIDO NITRICO

Accrescimento del germoglio.

	N/50	N/100	N/200	N/400	N/800	N/1600	N/3200	Controllo H_2O dist.	Controllo Acqua di fonte
5° giorno	8.4	6.6	9.6	9.4	9.3	7.6	8.2	7.4	6.2
6° »	—	7.2	11.3	11.6	11.4	10.0	9.7	9.9	7.9
7° »	—	7.7	12.1	12.6	12.2	12.2	11.2	11.8	10.2
8° »	—	7.8	12.5	13.9	14.4	13.7	12.6	14.1	12.4
9° »	—	—	12.7	14.8	15.1	14.5	13.9	16.3	14.7
10° »	—	—	12.8	15.4	15.8	15.2	15.3	18.1	16.6
11° »	—	—	12.9	15.9	16.4	15.8	16.8	19.8	18.4
12° »	—	—	—	16.3	16.9	16.4	17.8	20.9	19.9
13° »	—	—	—	16.4	17.3	16.6	18.7	22.0	21.3
14° »	—	—	—	—	17.5	16.8	19.3	23.3	22.6

Accrescimento della radice.

Nullo per tutte le soluzioni.

Anche qui, come già per l'acido cloridrico, si nota come l'accrescimento del germoglio aumenti gradatamente coll'aumento della diluizione, e, su per giù, il risultato dello sviluppo complessivo non è molto diverso da quello già visto per l'acido cloridrico. Qui anche notasi il progressivo ingiallimento che, incominciando dall'apice, prosegue gradatamente e si estende mano mano al centro della foglia.

La radice, anche qui, in tutte le soluzioni, arresta immediatamente il suo accrescimento.

Acido solforico.

Accrescimento del germoglio.

	$^N/_{50}$	$^N/_{100}$	$^N/_{200}$	$^N/_{400}$	$^N/_{800}$	$^N/_{1600}$	$^N/_{3200}$	Controllo H_2O dist.	Controllo Acqua di fonte
5° giorno	6.0	8.0	6.5	8.1	8.0	9.1	9.6	6.5	7.3
6° »	—	9.1	8.6	9.1	9.2	10.9	11.1	7.9	9.2
7° »	—	10.3	10.2	10.3	11.2	12.8	12.9	9.6	11.4
8° »	—	10.7	10.7	11.1	12.8	14.6	14.4	11.8	13.6
9° »	—	11.0	11.0	11.9	14.2	16.2	15.9	14.2	15.5
10° »	—	11.2	11.2	12.7	15.8	17.8	17.4	16.1	17.2
11° »	—	—	11.3	13.3	17.1	19.3	18.9	17.7	19.0
12° »	—	—	—	13.7	17.9	20.7	20.2	19.9	20.6
13° »	—	—	—	13.9	17.9	20.7	20.2	21.3	21.9
14° »	—	—	—	14.1	19.3	23.7	22.3	22.8	23.4

Accrescimento della radice.

Nullo per tutte le soluzioni.

Se si confronta questa tabella con le due precedenti, si nota come le piantine presentino per l'acido solforico una resistenza alquanto maggiore all'azione separata degli idrogenioni e degli anioni in confronto dei due precedenti acidi: specialmente le piantine trattate con le soluzioni $^N/_{1600}$ e $^N/_{3200}$ mostrano nella fase di sviluppo del loro germoglio nessuna sostanziale differenza con i controlli, sia in acqua distillata, sia in acqua di fonte. Ben inteso che anche qui dall'8° giorno incomincia lo scoloramento dell'apice, e che progredisce mano mano nei giorni seguenti, manifestando quindi in ciò lo stesso fenomeno già osservato per gli altri due acidi.

Anche qui per le radici si nota dappertutto il medesimo arresto di sviluppo.

Acido fosforico

Accrescimento del germoglio.

	N/50	N/100	N/200	N/400	N/800	N/1600	N/3200	Controllo H_2O dist.	Controllo Acqua di fonte
5° giorno	6.7	7.7	8.7	7.7	8.3	10.3	7.9	7.0	6.3
6° »	7.3	9.2	10.3	9.9	10.2	11.8	9.4	9.2	8.8
7° »	9.1	11.3	12.3	12.3	11.9	13.4	11.5	11.1	10.7
8° »	10.9	12.8	14.0	13.9	14.2	15.5	13.4	12.9	12.8
9° »	12.8	13.9	15.4	15.6	16.5	17.3	15.2	14.6	14.7
10° »	14.1	14.8	19.9	17.4	18.1	19.0	17.1	16.1	16.4
11° »	15.1	15.6	18.4	19.2	20.4	20.5	18.8	17.8	18.2
12° »	15.8	16.1	19.2	20.8	21.8	21.9	20.6	19.3	19.9
13° »	16.3	16.4	19.9	22.3	22.7	13.0	21.9	20.2	11.6
14° »	16.4	16.6	20.4	23.5	23.4	23.9	23.0	20.9	22.9

Accrescimento della radice.

	N/50	N/100	N/200	N/400	N/800	N/1600	N/3200
5° giorno	—	—	—	—	8.7	7.4	9.1
6° »	—	—	—	—	10.8	10.3	12.6
7° »	—	—	—	—	13.9	14.8	15.9
8° »	—	—	—	—	17.2	18.6	19.3
9° »	—	—	—	—	20.8	21.9	22.6
10° »	—	—	—	—	22.7	24.1	25.0
11° »	—	—	—	—	24.6	26.3	27.1
12° »	—	—	—	—	26.3	27.9	28.7
13° »	—	—	—	—	27.8	29.3	29.9
14° »	—	—	—	—	28.8	31.4	31.3

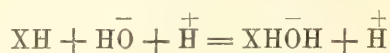
L'acido fosforico è indubbiamente quello che dà i più bei risultati, inqnantochè fin dalla soluzione N/50 si nota un quasi normale accrescimento del germoglio, che poi per le soluzioni N/200, fino a N/3200, è superiore a quello degli stessi controlli. Anche qui si nota un incipiente decolorazione dell'apice vegetativo, che tende ad estendersi alla parte sottostante. Ciò che è poi strano è l'accrescimento della radice, inquantochè, mentre per le soluzioni N/50, A/100, N/200, N/400 non si nota accrescimento alcuno, per le soluzioni N/800, N/1600 e N/3200 si nota ad un tratto uno sviluppo di molto superiore ai controlli; non solo: ma queste radici presentano un rigoglìo eccezionale, come è dimostrato dalla gran quantità di peli e rami laterali, di cui esse sono fornite. Molto probabilmente qui dovremo avere nelle soluzioni più diluite un'azione predominante dell'anione PO_4''' sull'idrogenione.

Conclusione. — L'idrogeno degli acidi ha proprietà, specialmente per quello che concerne la mobilità, diverse da quelle dell'idrogeno degli altri composti; e tale proprietà si mantiene sempre uguale, qualunque siano le

altre parti della molecola. Ora, in una soluzione diluita gli acidi sono scissi nei loro ioni; e secondo Ostwald, questi nelle loro proprietà, dalle altre combinazioni chimiche si distinguono per il fatto che le loro proprietà ionizzanti rimangono sempre le stesse.

Così l'idrogenione agisce in modo diverso dall'idrogeno, ed ha tali proprietà solamente quando trovasi in soluzione diluita. Passando ora agli anioni, anche questi hanno proprietà identiche in tutte le soluzioni diluite di cui fanno parte; ed anche qui le proprietà sono affatto diverse da quelle che potrebbero essere quelle dell'elemento allo stato libero. Le proprietà degli acidi sono strettamente collegate col grado della loro jonizzazione, per cui questa cresce colla diluizione, al punto che, se la soluzione fosse a diluizione infinita, la ionizzazione dovrebbe essere completa. Quanto più è grande la dissociazione, tanto più sono forti gli acidi: e questa forza è quindi massima, quando la dissociazione è completa.

Ora, se noi ci troviamo in presenza di quantità equivalenti di acidi, per una parte sola tali acidi producono gli stessi effetti, mentre per l'altra mostrano differenze notevoli, specialmente per ciò che concerne la capacità a reagire. Ora, all'azione tossica specifica dell'idrogenione corrisponde in biologia anche l'azione specifica dei metalli più pesanti, come ho anch'io avuto agio di dimostrare in altre mie Note. Epperò a me pare che l'azione degli idrogenioni sia più facilmente comprensibile con la nuova teoria sugli acidi, secondo cui gli idrogenioni di acidi diluiti non provengono dal distacco dell'idrogeno dal residuo acido, ma invece dall'acqua direttamente, per cui a questa compete una funzione importantissima, non solo chimica, ma anche biologica. Per cui gli acidi da me studiati sono quelli che più modernamente si chiamano *anidroacidi*, il cui idrogeno ha appunto la proprietà di unirsi cogli ioni dell'acqua o ossidrilioni secondo la equazione fondamentale seguente:

$$XH + H\overset{-}{O} + \overset{+}{H} = XH\overset{-}{O}H + \overset{+}{H}$$

Come l'idrogeno degli acidi si comportano anche i sali dei metalli più pesanti, per cui in definitiva il comportamento chimico fisiologico di acidi e sali di metalli pesanti è analogo. Questa analogia trova riscontro molto probabilmente anche nella funzione biologica. Ciò si rileva in modo spiccato nel comportamento delle radici, che ci dànno precisamente gli stessi sintomi che si hanno per l'azione dei metalli più pesanti. Quindi quest'analogia troverebbe una nuova conferma nella serie dei fatti da me osservati; epperò l'interpretazione di un tale comportamento riesce più facile e comprensibile con le nuove teorie sulla dissociazione elettrolitica degli acidi.

Per quello, poi, che riguarda gli anioni, la loro azione è anche degna di

nota. Anzitutto essa è sensibilmente diversa da un anione all'altro, in modo che possiamo stabilire la seguente scala:

$$PO_4''' > SO_4'' > NO_3' > Cl' ;$$

ma quello che anche è importante, è che l'anione si dirige nel germoglio e lo attraversa tutto fino all'apice, ove esso si concentra, e provoca quindi il graduale estendersi dell'ingiallimento (dovuto alla decolorazione della clorofilla) dall'apice verso il basso, ingiallimento che non è da confondersi con il disseccamento: difatti, in nessuno dei moltissimi controlli fu dato di osservare ciò.

Concludendo: catione e anione esercitano due azioni, non solo chimiche ma anche biologiche, distinte: l'idrogenione esplica la sua attività sulla radice e si localizza in essa, mentre l'anione si localizza prevalentemente nell'apice vegetativo, esplicando così la sua azione sul germoglio.

Chimica. — *Sui Linaloli isomeri, e sulla scissione del linalolo inattivo negli antipodi ottici* [1]. Nota del dott. V. Paolini e di Laura Divizia, presentata dal Corrisp. A. Peratoner [2].

Il Linalolo, $C_{10}H_{18}O$, è un alcool terziario alifatico molto diffuso in natura. Il linalolo destrogiro si riscontra prevalentemente nell'essenza di coriandolo, mentre il linalolo sinistrogiro costituisce il componente principale delle varie essenze di linalolo, dell'essenza di bergamotto, di limetta italiana, di neroli ecc.

Per isolare l'alcool si ricorre alla distillazione frazionata delle essenze previamente saponificate, e le costanti di esso vengono ricavate da prodotti ottenuti esclusivamente a questo modo.

Per purificare ulteriormente l'alcool dai componenti indifferenti di natura terpenica si ricorre al processo di eterificazione con anidride ftalica [3].

Dallo ftalato acido per saponificazione si ricava l'alcool puro.

I prodotti così ottenuti variano leggermente a seconda del metodo di preparazione e a seconda dell'origine: come criterio di purezza si assume un punto di ebollizione che oscilla fra 197° e 200°, un peso specifico che va da 0,8622 a 0,875.

Anche il potere rotatorio è assai variabile; mentre per il linalolo sinistrogiro oscilla da un valore minimo $[\alpha]_D = -1°,40'$ ad un valore massimo

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.
(2) Pervenuta all'Accademia il 20 agosto 1914.
(3) B. B. *31* (1898), 837.

$[\alpha]_D = -20°,70'$, il valore massimo osservato per il linalolo destrogiro è solamente

$$[\alpha]_D = +19°,18'.$$

In tutti questi casi e specialmente nelle essenze che hanno un potere rotatorio molto debole, si ha a che fare con una miscela delle due modificazioni attive, cioè con un miscuglio di racemi nel quale predomina l'una o l'altra modificazione.

Linalolo inattivo non si riscontra nei varî olii essenziali. Si prepara invece sinteticamente riscaldando in autoclave a 170° geraniolo con acqua ([1]), o pure secondo Stephan ([2]) per azione del vapor d'acqua sullo ftalato di sodio e geranile, e finalmente secondo Dupont e Labaune ([3]) per azione di una soluzione alcoolica di nitrato di argento sul cloruro di genarile.

Power e Kleber ([4]) poi pretendono di avere ottenuto linalolo inattivo per idratazione del Mircene col metodo Bertram Walbaum mediante miscuglio di acido acetico e di acido solforico, e successiva saponificazione dell'acetato di linalile formatosi.

Anche per il linalolo sintetico le costanti fisiche variano sensibilmente; il peso specifico oscilla da un valore minimo $\delta^{15°} = 0,8602$ ([5]) ad un valore massimo $\delta^{15°} = 0,877$ ([6]).

Tanto dei linaloli naturali che sintetici non si conoscono derivati solidi di facile preparazione e facilmente cristallizzabili, dai quali si possa ottenere linalolo allo stato puro.

I chimici della Casa Schimmel e C°. di Lipsia ([7]) già fin dal 1902 avevano fatta l'importante scoperta che il linalolo, sia sinistrogiro, sia destrogiro, dà coll'isocianato di fenile un composto solido fusibile a 64°, 65°, dal quale per saponificazione con potassa alcoolica si può ottenere in libertà l'alcool.

Recentemente ([8]) essi osservarono che campioni diversi di linalolo puro, di sicura provenienza, accuratamente frazionati, presentavano il peso specifico $\delta^{15°} = 0,8664$, notevolmente inferiore a quello riscontrato fino ad oggi. Prepararono la combinazione con l'isocianato di fenile, ma il linanolo ricavato per saponificazione con potassa alcoolica del linalilfeniluretano mostrava gli stessi identici caratteri del linalolo di partenza, cioè conservava immutato

([1]) Schimmel, aprile (1898), 25.
([2]) J. Pr. II, 60, 344.
([3]) Berichte von Roure Bertrand fils. ottobre 1909, 2ª serie, num. 10, pag. 31.
([4]) Pharm. Rundschau. New-Jorck (1895), 13.
([5]) Berichte von Roure Bertrand fils, ottobre 1909, loc. cit.
([6]) Schimmel, aprile 1898, 25.
([7]) Schimmel, ottobre 1902, 71.
([8]) Schimmel, ottobre 1911, 141.

il peso specifico, il punto di ebollizione, il potere rotatorio. Anche il metodo generalmente adatto per la depurazione degli alcool terpenici e che consiste nella loro eterificazione con anidride ftalica, non può dare linalolo completamente puro. Lo ftalato acido di linalile infatti è un denso sciroppo, solubilissimo in tutti i solventi organici, e non si lascia in nessun modo cristallizzare. Inoltre il metodo già sopra ricordato del Tiemann, e generalmente raccomandato per la preparazione del sale sodico del linalolo è molto laborioso.

Bisogna fare agire a caldo direttamente sul linalolo la quantità calcolata di sodio operando il vuoto per favorire lo sviluppo di idrogeno: la reazione è lenta e mai quantitativa, perchè parte del linalolo rimane inalterata, parte viene ridotta nell'idrocarburo corrispondente.

Tentativi ulteriori per la preparazione del puro linalolo non vengono più oltre ricordati, malgrado che si legga nel Semmler [1] « I Chimici dovrebbero studiare un procedimento secondo il quale si possa preparare linalolo puro da un composto ben cristallizzato come si prepara geraniolo puro dalla combinazione di questo col cloruro di calcio ».

L'osservazione già fatta da Paolini qualche anno addietro [2], e cioè la facile tendenza che hanno i ftalati acidi degli alcool terpenici a dare sali facilmente cristallizzabili con i comuni alcaloïdi, ci suggerì di studiare il comportamento dello ftalato acido di linalile con le basi attive più comuni.

Dopo avere osservato in piccoli saggi il comportamento dell'etere acido con varî alcaloidi, quali la stricnina, la chinina, la cinconina, ci parve che la stricnina fosse preferibile a tutti gli altri, perchè si avevano con cristallizzazioni frazionate dei sali con proprietà più spiccatamente diverse che con gli altri alcaloidi.

Abbiamo incominciato col preparare l'etere acido del linalolo con un procedimento che offre notevoli vantaggi su quello già ricordato del Tieman.

Consiste nel fare agire il sodio a freddo ed in eccesso sull'alcool sciolto in 2, 3 volumi di benzina di petrolio; la sostituzione dell'idrogeno col sodio segue rapidamente ed in modo quantitativo, e la soluzione del sale sodico dell'alcool rimane completamente limpida. Questa poi con la quantità stechiometrica di anidride ftalica dà lo ftalato di sodio e di linalile che è prontamente solubile in acqua leggermente alcalina;

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>O + C_{10}H_{17}\,ONa = C_6H_4<{COONa \atop COOC_{10}H_{17}}$$

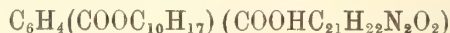
dalla soluzione acquosa alcalina per aggiunta di acido solforico diluito precipita l'etere acido in forma di liquido denso oleoso appena giallognolo e

[1] W. Semmler, *Die Aetherischen Oele*. Vol. I, 514.

[2] Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XX, serie 5ª, fasc. 10.

che non ha bisogno di ulteriore purificazione. Mescolando una soluzione alcoolica concentrata di etere acido con la quantità stechiometrica di stricnina, si forma il sale prontamente e completamente solubile; dalla soluzione concentrata e limpida si deposita ben presto cristallizzato.

Lo ftalato di linalile e di stricnina è facilmente solubile a caldo nell'etere acetico, nell'alcool e da questi solventi per raffreddamento si deposita prontamente cristallizzato in laminette bianche splendenti: nella sua composizione risponde alla formula

$$C_6H_4(COOC_{10}H_{17})\,(COOHC_{21}H_{22}N_2O_2)$$

Nel processo di cristallizzazione del sale serviva di criterio, come è naturale, non soltanto il punto di fusione, ma ancora il suo potere rotatorio specifico.

Questo etere si saponifica già a freddo con potassa alcoolica: il linalolo che si ottiene mostra sempre una grande costanza nei dati fisici.

Abbiamo studiato campioni diversi di linalolo sinistrogiro, sia del Messico che della Guaiana francese [1], linalolo destrogiro ricavato dall'essenza di coriandolo per distillazione frazionata, e saponificazione dello ftalato acido; linalolo sintetico preparato dal geraniolo e purificato anche esso attraverso lo ftalato acido: tutti differivano per densità e potere rotatorio specifico.

Tanto il linalolo sinistrogiro quanto il linalolo destrogiro danno un sale di stricnina che fonde costantemente a 143°, 144°, previo rammollimento.

Per saponificazione del sale di stricnina si ricava sempre linalolo che mostra costante il punto di ebollizione 197°, 198°, il peso specifico 0,869, 0,870 l'indice di rifrazione, anche quando le costanti del linalolo di partenza sono notevolmente inferiori o superiori alla media.

	Peso specifico a 15°		Potere rotatorio specifico		p. f.	p. f.
	Prodotto del commercio o dallo ftalato acido	Dal sale di stricnina				
Linalolo del Messico	0,8691	0,8700	— 7°,73'	— 5°,10' / + 1,20	197°-198°	197°-198°
» della Guaiana 1	0,8690	0,8701	— 19,34	— 19,58	»	»
» » » 2	0,8699	0,870	— 19,19	— 19,54	»	»
» » » 3	0,8666	0,869	— 17,34	— 19,60	»	»
» destrogiro	0,8701	0,8699	+ 10,00	+ 15,22	»	»
» sintetico	0,8767	0,8698	± 0,00	+ 1,70 / — 1,60	197°-198°	197°-198°

[1] Cogliamo l'occasione per ringraziare la Casa Schimmel e C°. di Lipsia che mise gentilmente a disposizione del prof. A. Peratoner direttore dell'Istituto, il materiale di studio.

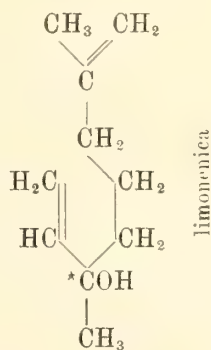
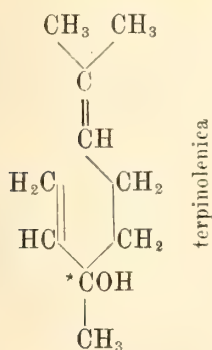
La preparazione di questi sali di stricnina non solo si presta per ottenere linalolo allo stato puro, ma dimostra che il linalolo naturale è sempre più o meno racemizzato, perchè se si saponifica il sale di stricnina che man mano si lascia indietro nella depurazione del prodotto grezzo, si ricava sempre un alcool il cui potere rotatorio specifico è costantemente più basso di quello posseduto del linalolo di partenza: anzi in qualche caso si è arrivato addirittura ad un alcool avendo segno contrario di quello di partenza.

Nel caso del linalolo sintetico preparato dal geraniolo e che ci risultava praticamente inattivo, seguendo lo stesso procedimento di eterificazione e di cristallizzazione frazionata del sale di stricnina, siamo arrivati alla scissione del racemo negli antipodi ottici.

Il sale di stricnina meno solubile fusibile a 155°, 156°, per saponificazione con potassa alcoolica diede linololo destrogiro con $[\alpha]_D = + 1°,70'$, mentre il prodotto residuale ricavato dalle ultime acque madri fornì l'individuo sinistrogiro $[\alpha]_D = 1°,60'$.

Questo fatto ci sembra tanto più importante inquantochè la dimostrazione della presenza dell'atomo di carbonio asimmetrico nella molecola del linalolo

$$CH_3 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH)CH:CH_2$$

```
  CH3  CH3                         CH3  CH2
    \  /                             \ //
     C                                C
     ||                               |
     CH                               CH2
 H2C    \CH2      terpinolenica   H2C    \CH2      limonenica
  ||     |                         ||     |
 HC\    /CH2                      HC\    /CH2
    *COH                             *COH
     |                                |
     CH3                              CH3
```

stabilisce definitivamente la formola di costituzione di questo alcool, dedotta dal Tiemann e dal Semmler studiando i prodotti dell'ossidazione permanganica (¹).

La formula del Tiemaun è quella generalmente accettata: la presenza dell'atomo di carbonio asimmetrico si ammetteva solo perchè il linalolo naturale è attivo sulla luce polarizzata.

Anzi a questo proposito ricordiamo che Barbier (²) aveva messo in dubbio l'attività ottica del linalolo naturale, e per conseguenza la formula

(¹) B. B. *28* (1895), 2131.
(²) Bl. III, 25 (1901), 828.

del Tiemann. Seminando culture di *penicillium glaucum* nel succinato di sodio e di linalile non aveva ottenuto linalolo attivo.

Il così detto mircenolo ottenuto da Power e Kleber, e da essi considerato identico al linalolo, si lascia anch'esso eterificare con anidride ftalica: però l'etere acido con la stricnina dà un sale solubilissimo in tutti i solventi e che non si presta in nessun modo alla cristallizzazione.

Questo comportamento del mircenolo diverso, sia dal linalolo naturale, sia dal linalolo sintetico preparato dal geraniolo, conferma l'affermazione del Semmler, il quale considera il mircenolo di Power e Kleber come un miscuglio del linalolo e di terpineolo.

Inoltre la combinazione del mircenolo con l'isocianato di fenile fonde a 68°, mentre il linalilfeniluretano fonde a 65°: anche l'odore del mircenolo, del resto molto gradevole, è diverso da quello del linalolo; il peso specifico è più elevato $\delta^{15°} = 0{,}9009$.

Petrografia. — *Roccie vulcaniche della Sardegna centro-occidentale.* Nota di Aurelio Serra [1], presentata dal Corrispondente F. Millosevich [2].

Basalti di Macomer. — Continuo con queste Note le mie ricerche sulle formazioni vulcaniche della Sardegna, e precisamente sulle roccie basaltiche nella regione centrale-occidentale dell'isola.

Roccie di questa natura si riscontrano nelle plaghe di Macomer ove è dato confermare le osservazioni del La Marmora [3] che le trovò a costituire la base su cui è costruito il villaggio, estendersi lungo il piede della catena del Marghine, passare per Dualchi, Sedilo e, costeggiando la riva destra del Tirso, riunirsi alle colate di Paulilatino e di Bauladu. Per quanto riguarda le particolarità fisiografiche del terreno, non rimane che riferirsi alla carta topografica pubblicata a cura dell'Istitituto geografico militare.

Dall'aspetto esterno si possono distinguere due varietà di roccia: una color nero, l'altra di color grigio-chiaro. La prima venne da me raccolta di là dal villaggio nelle adiacenze di s. Pantaleo; la seconda a sinistra della stazione, proseguendo verso Borore, lungo il tracciato ferroviario.

La roccia nera mostra struttura afanitica: al microscopio, la massa fondamentale si rivela microlitica con segregazioni intratelluriche di *olivina*, di *plagioclasio* e di *augite.* La massa fondamentale, in gran parte, si mostra opaca poichè in essa vi è abbondantemente diffusa la *magnetite.* L'*olivina*

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Sassari.

(2) Pervenuta all'Accademia il 25 luglio 1914.

(3) La Marmora, *Voyage en Sardaigne.* Description géologique. Turin, 1857.

costituisce l'elemento di prima formazione prevalente: si ha in grossi cristalli, talora nitidi e regolari, talora corrosi, con evidente alterazione serpentinosa ed ocracea. A nicol incrociati, certi cristalli mostrano colori di interferenza vivissimi con estinzioni nelle sezioni parallele ad un asse in senso parallelo alle traccie dei pinacoidi.

Si rendono evidenti piccole inclusioni di *magnetite*. È possibile di riconoscere anche qualche geminato riunito secondo una faccia del prisma orizzontale }011{. Sovente i grossi cristalli sono rotti e corrosi al margine: ed allora la massa fondamentale si insinua nelle insenature.

Si mostra anche uniformemente distribuita nella roccia, in segregazioni granulari. Forte è il potere birifrangente e la rifrazione.

Si notano anche associazioni secondo }001{.

L'*augite* non si mostra molto spesso in grandi interclusi; più di sovente si ha in microliti di color chiaro, con contorno ottagono e talora esagonale, od irregolare. Pleocroismo appena visibile. Nelle sezioni longitudinali l'estinzione avviene parallelamente a }010{, raggiungendo circa i 38°. Talora si possono appena scorgere piccoli inclusi di *apatite*.

Il *feldspato* si ha in numerosi microliti disposti senza alcun orientamento, in strie serrate, talora in posizione di geminazione, faccia di associazione }010{ con asse di rotazione perpendicolare.

L'angolo che una direzione di estinzione fa con lo spigolo (001) (010), è di circa 45°. Talvolta contengono inclusioni speciali che dànno sui microliti lucentezze particolari in conseguenza di processi pseudomorfici.

In certe sezioni si hanno grossi interclusi di *plagioclasio*; altre contengono interclusi di media grandezza. Quelli di media grandezza sono allungati secondo (001) (010) ed appiattiti secondo (010), dando l'apparenza di losanghe varianti dai 50 agli 80°. I grossi interclusi, alcune volte, hanno l'aspetto tubulare: altre volte listiforme; talvolta accennano ad un accrescimento successivo del cristallo, più basico al centro che alla periferia. Le zone concentriche nei cristalli fondamentali si mostrano simultaneamente con eguale intensità luminosa; talvolta sono interamente omogenei per rotazioni di 90°, e quindi in 4 posizioni di eguale intensità luminosa.

Rispetto alla quantità, si deve ritenere che i microliti sono i più abbondanti, gl' interclusi sono relativamente scarsi.

Talora gli interclusi mostrano geminati secondo la legge dell'albite e del periclino.

La *magnetite* si nota in piccoli ottaedri, più spesso abbondantemente diffusa nella massa fondamentale.

La varietà cinereo-chiara si riscontra cellulare e compatta. Microscopicamente si mostra costituita da una base microlitica resa evidente nella pasta costituita da dense listarelle *feldspatiche* ricoperte qua e là da granuli di *magnetite*.

L'*olivina* appare distintamente il minerale di prima formazione; spesso si mostra rotta, alterata e corrosa, unitamente a grossi cristalli *plagioclasici*. Raramentè si nota qualche intercluso di *augite*; più spesso si notano microliti di questo minerale. La *magnetite* non è abbondante.

La stessa roccia mostra in certe sezioni un maggiore sviluppo di elementi: le liste *feldspatiche* spesso presentano geminati dell'albite e del periclino. L'*augite* si ha più spesso nel 2° tempo, e non molto abbondante.

Questo tipo mostra grande analogia con le roccie di Campeda ([1]) e di Ferru Ezza, delle quali già eseguii l'analisi chimica.

La qualità e la quantità degli elementi che ci rivela l'esame microscopico, ci rendono accorti che debbono avere anche analoga costituzione chimica.

L'altro tipo esaminato mostra grandi somiglianze con le roccie di Giave, Cossoine e Padria. Possiamo quindi accertare che a Macomer esistono due tipi diversi di basalti: uno caratterizzato dalla quantità rilevante di magnetite e di minerali ferro-magnesiaci; l'altro contradistinto da una maggiore prevalenza di feldspato plagioclasico, per la minor frequenza di augite e di olivina e per la notevole scarsezza di magnetite.

Si hanno quindi divergenze fra i risultati da noi esposti a quelli ottenuti dal Bertolio ([2]).

Bisogna dunque ritenere che i campioni da questi esaminati abbiano una diversa provenienza, che purtroppo non fu possibile all'autore di definire in modo preciso, non essendo stati da lui raccolti personalmente. Data la stretta analogia da me rilevata all'esame microscopico rispettivamente con quelle di Campeda e di Ferru Ezzu, e di Giave, Padria, Cossoine, sono quindi tenuto a ritenere queste rocce come appartenenti a diversa età. Porrò quindi la roccia grigio-chiara nella categoria dei basalti di tipo anderitico acido; la roccia nera, nei basalti di tipo andesitico basico.

Basalto di Bosa. — A 3 chilometri dalla cittadina di Bosa, risalendo il corso del Temo, si riscontra il monte Nieddu costituito da una roccia basaltica nera.

Le sezioni sottili di questa roccia, osservate a luce parallela, mostrano evidentissima una base oscura, che in gran parte maschera le esili liste *feldspatiche*: ciò è dovuto alla presenza della *magnetite* abbondantemente diffusa. Si hanno grossi interclusi di *olivina*, spesso colorati in rossastro per alterazioni subìte; spiccano pure grossi interclusi *feldspatici*, qualcuno dei quali accenna ad un accrescimento zonale che si ebbe già a rilevare nella roccia, a questa molto simile, di Macomer.

([1]) Serra, *Ricerche su rocce eruttive basiche della Sardegna settentrionale.* Rend. Accad. Lincei.

([2]) Bertolio, *Contribuzione allo studio dei terreni vulcanici di Sardegna*, 1896.

I cristalli *feldspatici* in questa roccia si possono distinguere in tre categorie: cristalli microlitici, interclusi di media grandezza, interclusi di notevoli dimensioni; presentano la estinzione massima di 45°, ed una media di 38°.

Sono quindi da riferirsi ad un termine basico della *labradorite* ($Ab_3 An_4$): non è improbabile che sia presente la *bitownite.*

L'*augite* si ha in grandi interclusi, ma molto raramente. Nelle lamine (010) $c:c = 48°$.

Si notano inclusi di *magnetite* e di *ilmenite.*

L'analisi chimica diede i seguenti risultati:

SiO_2	51,01
Al_2O_3	22.76
Fe_2O_3	3.00
F_2O	11,15
M_2O	0,76
TiO_2	1,50
P_2O_5	0,44
CaO	4,34
MgO	0,89
K_2O	3,29
Na_2O	2,50
H_2O	0,55
	102,19

Seguendo il metodo di Loewinson Lessing, si deduce la sotto indicata notazione:

$$\alpha = 1{,}62 \; ; \; s = 67$$
$$1{,}4\,RO \, . \, R_2O_3 \, . \, 3{,}6\,SiO_2$$
$$R_2O : RO = 1:3{,}5$$

e, secondo Osann,

$$s_{59,7} \quad a_{3,1} \quad c_{6,1} \quad f_{10,8} \quad n_{5,3} \, .$$

A questa roccia corrisponde il seguente diagramma secondo Brögger-Michel-Levy (fig. 1):

Si rileva un tenore in ferro abbastanza elevato, cui fa riscontro un tenore relativamente scarso di MgO; ciò fa supporre che il magnesio, nei minerali costituenti, sia stato in gran parte sostituito isomorficamente dal ferro. Confrontando i risultati ottenuti dall'analisi chimica con quelli della roccia di Bonorva [1] e di Ferru Ezzu, si scorge subito come in questa il

[1] Serra, *Su alcune roccie basaltiche dei dintorni di Giave, Cossoine, Pozzomaggiore, Bonorva.* Rend. Acc. Lincei, 1909.

tenore in silice accenni ad una maggiore acidità e ad una maggiore ricchezza in soda; ciò è in perfetta armonia con la prevalenza del plagioclasio manifestato dall'esame ottico che dà valida conferma alla nostre conclusioni.

Il coefficiente α è identico a quello della roccia di Giave (1,62) e molto prossimo a quelle di Cossoine e Padria rispettivamente 1,73 e 1,75. Si scosta alquanto da quello di Bonorva e di Ferru Ezzu, pei quali si ottenne

$$\alpha = 1{,}78 \ , \ \alpha = 1{,}73 \, .$$

Così anche il valore di β è molto prossimo a quello pertinente ai primi, mentre notevolmente si scosta da quello dei secondi (63-59).

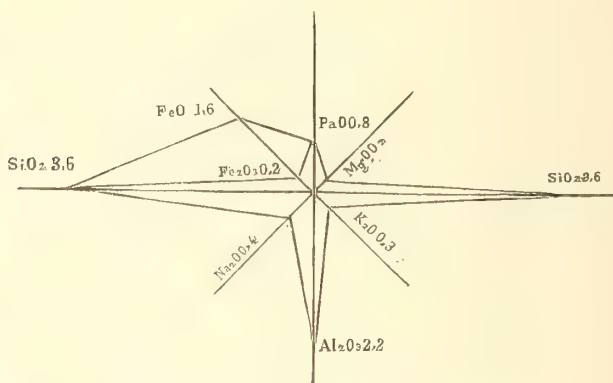



Fig. 1.

Uno sguardo complessivo alle roccie sinora esaminate ci fa accorti del passaggio, in esse, da un magma acido ad un magma basico. Tali differenziazioni vennero da alcuni spiegate coll'immaginare due focolai interni distinti, i cui prodotti, mescolandosi, darebbero roccie eruttive variamente dissimili; secondo altri, deriverebbero da un singolo magma fondamentale che in seguito si frazionerebbe in profondità, e dalle singole differenziazioni si produrrebbero magmi con composizione chimica molto affine.

Rosembusch ammette che l'esistenza di un magma fondamentale renda necessaria la segmentazione (spaltungen) in magmi parziali: queste segmentazioni non sono arbitrarie, ma obbediscono alle affinità chimiche.

Spiegazione analoga vien data dal Brögger [1]: in un serbatoio inferiore parziale si produrrebbe una concentrazione di elementi basici in profondità delle pareti di raffreddamento: l'ordine di ascensione del magma differenziato non sarebbe casuale, ma obbedirebbe a determinati leggi.

[1] Brögger, *Die Eruptivgerteine des Kristianiagebiets*, 1894.

Iddings ([1]) parte dallo stesso punto di vista, ma dà un'interpretazione diversa al fenomeno; nella sua teoria troviamo pure il principio sviluppato dal Rosembusch; ma egli si eleva contro l'esistenza possibile di noduli a proporzioni stechiometriche e non riconosce alle leggi della differenziazione, se non qualche carattere generale.

Dalle osservazioni compiute nel *plateau* centrale della Francia, Michel Levy ([2]) arguisce che non possiamo accogliere le teorie di Brögger e di Iddings: infatti, pure essendo le prime e le ultime eruzioni basiche, tuttavia non rivelano una crescente acidità delle roccie intermedie. Il Levy ritiene pure mal definita la classificazione del Rosembusch.

De Lapparent ([3]), pur rilevando che in qualche regione le ultime emissioni furono basaltiche, ammette che il magma in un certo periodo tende ad evolversi, differenziandosi verso un tipo più acido.

Mercalli ritiene che si debba spiegare il fenomeno non ricercando cause di indole generale, ma nelle speciali condizioni geologiche: e quindi opina che la differenziazione del magma avvenga con ciclo diverso nei diversi vulcani ([4]).

Tra tanta disparità di vedute, sovente contradditorie, non ci rimane che attendere il risultato di nuovi studî per poter porre in rilievo quali condizioni si verifichino nel complesso delle eruzioni sarde: per quanto si riferisce ai basalti, già si ebbe occasione di segnalare come le ricerche da me compiute conducano ad ammettere l'esistenza di diverse fasi caratterizzate da magmi sempre più basici.

([1]) *The origin of igneos Rocks,* 1892.
([2]) Michel-Levy, *Classification des magma des roches éruptives,* 1897.
([3]) De Lapparent, *Traité de géologie.*
([4]) I vulcani attivi della terra.

M. E.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76) Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti. Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 5°. Sem. 2°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 3°-4°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-X. Fasc. 8°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze*.
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli*.

RENDICONTI — Settembre 1914.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 20 settembre 1914.* N. 6.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XXIII.° — Fascicolo 6°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo)

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

// RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del **1914.**

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo).

Matematica. — *Sulle deformate rigate del paraboloide iperbolico.* Nota del Socio LUIGI BIANCHI [1].

1. Si sa che la ricerca delle superficie *non rigate* applicabili sul paraboloide iperbolico dipende dalla integrazione della equazione a derivate parziali

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial u \, \partial v} = \frac{1}{2} \operatorname{senh} 2\theta \,, \tag{a}$$

ovvero dell'altra

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial u \, \partial v} = \frac{1}{2} \cosh 2\theta \,. \tag{b}$$

In ambedue i casi le linee $u = \text{cost}$, $v = \text{cost}$ sono le asintotiche della superficie deformata. Ma i due casi si distinguono per ciò: che nel primo, il *sistema coniugato permanente* è reale; nel secondo, invece, immaginario [2].

Scopo della presente Nota è di completare la trattazione coll'esame del caso intermedio delle deformate *rigate*, ove le linee del sistema coniugato permanente sono reali e coincidenti nelle generatrici. Si vedrà che la

[1] Pervenuta all'Accademia il 5 settembre 1914.
[2] Ved. le mie Memorie sulla deformazione dei paraboloidi nei tomi IX e XII degli Annali di matematica, ser. 3ª, 1903, 1906.

ricerca di queste deformate rigate dipende, invece che dalle (*a*) (*b*), dalla *equazione di Liouville*

$$(c) \qquad \frac{\partial^2 \theta}{\partial u \, \partial v} = e^\theta ,$$

il cui integrale generale è ben noto. Viceversa, ad ogni soluzione θ della equazione di Liouville corrispondono ∞^3 deformate rigate del medesimo paraboloide, le quali hanno a comune l'equazione di Moutard per le deformazioni infinitesime; che ha la forma

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial u \, \partial v} = e^\theta \,.\, \psi \,.$$

Le formole che collegano le deformate rigate del paraboloide alle soluzioni della equazione di Liouville si applicano facilmente alla ricerca delle corrispondenti *trasformazioni* B_k e completano così le formole trovate nella Memoria citata (del tomo XII, Annali) per il caso generale.

2. Riferiamo il paraboloide iperbolico

$$\frac{X^2}{p} - \frac{Y^2}{q} = 2Z$$

ad un sistema di coordinate curvilinee x_0, ξ_0, ponendo

$$(1) \qquad X = px_0 \quad , \quad Y = q\xi_0 \quad , \quad Z = \frac{px_0^2 - q\xi_0^2}{2} ,$$

talchè, pel ds^2, abbiamo

$$(2) \qquad ds^2 = p^2(1 + x_0^2)\, dx_0^2 - 2pq\, x_0\, \xi_0\, dx_0\, d\xi_0 + q^2(1 + \xi_0^2)\, d\xi_0^2 ,$$

e, pei valori dei corrispondenti simboli di Christoffel,

$$\left\{ \begin{aligned} &\begin{Bmatrix} 11 \\ 1 \end{Bmatrix} = \frac{x_0}{1 + x_0^2 + \xi_0^2} \quad , \quad \begin{Bmatrix} 12 \\ 1 \end{Bmatrix} = 0 \quad , \quad \begin{Bmatrix} 22 \\ 1 \end{Bmatrix} = -\frac{q}{p} \frac{x_0}{1 + x_0^2 + \xi_0^2} \\ &\begin{Bmatrix} 11 \\ 2 \end{Bmatrix} = -\frac{p}{q} \frac{\xi_0}{1 + x_0^2 + \xi_0^2} \quad , \quad \begin{Bmatrix} 12 \\ 2 \end{Bmatrix} = 0 \quad , \quad \begin{Bmatrix} 22 \\ 2 \end{Bmatrix} = \frac{\xi_0}{1 + x_0^2 + \xi_0^2} . \end{aligned} \right.$$

Ne segue che la curvatura K è data da

$$K = -\frac{1}{pq(1 + x_0^2 + \xi_0^2)^2} ;$$

onde, ponendo, come al solito, $K = -\dfrac{1}{\rho^2}$, si avrà

$$\rho = \sqrt{pq}\, (1 + x_0^2 + \xi_0^2) \,.$$

Abbiasi ora una qualunque superficie S applicabile sul paraboloide [di elemento lineare (2)], e siano (u, v) le linee asintotiche di S, per i cui parametri u, v intendiamo espresse x_0, ξ_0. Sussistono allora le equazioni caratteristiche di Darboux per le asintotiche virtuali [1]:

$$(D)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial^2 x_0}{\partial u\,\partial v} &= \left[\frac{\partial \log \varrho}{\partial x_0} - \begin{Bmatrix}11\\1\end{Bmatrix}\right]\frac{\partial x_0}{\partial u}\frac{\partial x_0}{\partial v} + \\ &+ \left[\frac{1}{2}\frac{\partial \log \varrho}{\partial \xi_0} - \begin{Bmatrix}12\\1\end{Bmatrix}\right]\left(\frac{\partial x_0}{\partial u}\frac{\partial \xi_0}{\partial v} + \frac{\partial x_0}{\partial v}\frac{\partial \xi_0}{\partial u}\right) - \begin{Bmatrix}22\\1\end{Bmatrix}\frac{\partial \xi_0}{\partial u}\frac{\partial \xi_0}{\partial v} \\ \frac{\partial^2 \xi_0}{\partial u\,\partial v} &= -\begin{Bmatrix}11\\2\end{Bmatrix}\frac{\partial x_0}{\partial u}\frac{\partial x_0}{\partial v} + \\ &+ \left[\frac{1}{2}\frac{\partial \log \varrho}{\partial u} - \begin{Bmatrix}12\\2\end{Bmatrix}\right]\left(\frac{\partial x_0}{\partial u}\frac{\partial \xi_0}{\partial v} + \frac{\partial x_0}{\partial v}\frac{\partial \xi_0}{\partial u}\right) + \\ &+ \left[\frac{\partial \log \varrho}{\partial \xi_0} - \begin{Bmatrix}22\\2\end{Bmatrix}\right]\frac{\partial \xi_0}{\partial u}\frac{\partial \xi_0}{\partial v}. \end{aligned}\right.$$

Viceversa, se le due funzioni $x_0 = x_0(u, v)$, $\xi_0 = \xi_0(u, v)$ soddisfano le (D) e sono indipendenti, le linee (u, v) tracciano sul paraboloide un sistema di asintotiche virtuali, cui corrisponde un'unica deformata

Introducendo nelle (D) pei simboli di Christoffel e per ϱ i valori sopra calcolati, queste diventano

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} p\frac{\partial^2 x_0}{\partial u\,\partial v} &= \frac{x_0}{1+x_0^2+\xi_0^2}\left(p\frac{\partial x_0}{\partial u}\frac{\partial x_0}{\partial v} + q\frac{\partial \xi_0}{\partial u}\frac{\partial \xi_0}{\partial v}\right) + \\ &+ \frac{p\xi_0}{1+x_0^2+\xi_0^2}\left(\frac{\partial x_0}{\partial u}\frac{\partial \xi_0}{\partial v} + \frac{\partial x_0}{\partial v}\frac{\partial \xi_0}{\partial u}\right) \\ q\frac{\partial^2 \xi_0}{\partial u\,\partial v} &= \frac{\xi_0}{1+x_0^2+\xi_0^2}\left(p\frac{\partial x_0}{\partial u}\frac{\partial x_0}{\partial v} + q\frac{\partial \xi_0}{\partial u}\frac{\partial \xi_0}{\partial v}\right) + \\ &+ \frac{q x_0}{1+x_0^2+\xi_0^2}\left(\frac{\partial x_0}{\partial u}\frac{\partial \xi_0}{\partial v} + \frac{\partial x_0}{\partial v}\frac{\partial \xi_0}{\partial u}\right). \end{aligned}\right.$$

Supponiamo ora, di più, che la S sia rigata, sicchè le sue asintotiche di un sistema saranno rettilinee; poniamo le $v = \text{cost}$, ed esse corrisponderanno alle generatrici di un sistema sul paraboloide, diciamo, p. es., alle

$$\sqrt{p}\,x_0 + \sqrt{q}\,\xi_0 = \text{cost}.$$

In tal caso dovrà essere $\sqrt{p}\,x_0 + \sqrt{q}\,\xi_0$ funzione della sola v, cioè

$$(4)\quad \sqrt{p}\frac{\partial x_0}{\partial u} + \sqrt{q}\frac{\partial \xi_0}{\partial u} = 0;$$

[1] Ved. la traduzione tedesca delle mie *Lezioni* (2ª ediz. pag. 214).

questa è un'equazione del 1° ordine da aggregarsi alle (3), che possono ora scriversi

$$\begin{cases} \sqrt{p}\,\dfrac{\partial^2 x_0}{\partial u\,\partial v} = \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial}{\partial u}\log(1+x_0^2+\xi_0^2)\cdot\left(\sqrt{p}\,\dfrac{\partial x_0}{\partial v}-\sqrt{q}\,\dfrac{\partial \xi_0}{\partial v}\right) \\ \sqrt{q}\,\dfrac{\partial^2 \xi_0}{\partial u\,\partial v} = -\dfrac{1}{2}\dfrac{\partial}{\partial u}\log(1+x_0^2+\xi_0^2)\cdot\left(\sqrt{p}\,\dfrac{\partial x_0}{\partial v}-\sqrt{q}\,\dfrac{\partial \xi_0}{\partial v}\right) \end{cases}$$

e rientrano, per la (4), l'una nell'altra, onde basta surrogarle colla loro differenza:

$$(5) \qquad \frac{\partial}{\partial u}\log\left(\sqrt{p}\,\frac{\partial x_0}{\partial v}-\sqrt{q}\,\frac{\partial \xi_0}{\partial v}\right)=\frac{\partial}{\partial u}\log(1+x_0^2+\xi_0^2)\ \text{[1]}.$$

Se introduciamo le due nuove funzioni incognite

$$\eta_0=\sqrt{p}\,\frac{\partial x_0}{\partial v}\quad,\quad \zeta_0=\sqrt{q}\,\frac{\partial \xi_0}{\partial v}\,,$$

le (4), (5) diventano

$$(6) \qquad \begin{cases} \dfrac{\sqrt{q}\,\dfrac{\partial \xi_0}{\partial u}}{\zeta_0+\eta_0}=\dfrac{-\sqrt{p}\,\dfrac{\partial x_0}{\partial u}}{\zeta_0+\eta_0} \\ \dfrac{\partial}{\partial u}\log(\zeta_0-\eta_0)=\dfrac{\partial}{\partial u}\log(1+x_0^2+\xi_0^2). \end{cases}$$

L'ultima, integrata, dà

$$(7) \qquad \zeta_0-\eta_0=V(1+x_0^2+\xi_0^2),$$

dove V indica una funzione della sola v; ed è anche $\zeta_0+\eta_0$ funzione della sola v, poichè

$$\frac{\partial}{\partial u}(\zeta_0+\eta_0)=\frac{\partial}{\partial v}\left(\sqrt{p}\,\frac{\partial x_0}{\partial u}+\sqrt{q}\,\frac{\partial \xi_0}{\partial u}\right)=0.$$

Disponendo del parametro v, possiamo rendere, nella (7),

$$V=\frac{1}{\zeta_0+\eta_0}\,,$$

e così $x_0, \xi_0, \eta_0, \zeta_0$ risultano legate dalla relazione quadratica

$$(8) \qquad x_0^2+\xi_0^2+\eta_0^2-\zeta_0^2=-1.$$

[1] Si avverta che non può essere

$$\sqrt{q}\,\frac{\partial x_0}{\partial v}-\sqrt{q}\,\frac{\partial \xi_0}{\partial v}=0\,;$$

altrimenti anche le generatrici $\sqrt{q}\,x_0-\sqrt{q}\,\xi_0=\text{cost}$ del paraboloide sarebbero rimaste rettilinee, e la S coinciderebbe col paraboloide stesso, caso che naturalmente escludiamo.

Introduciamo in fine una quinta funzione incognita θ, ponendo, secondo la (6_1),

$$\frac{\sqrt{q}\,\frac{\partial \xi_0}{\partial u}}{\zeta_0+\eta_0}=\frac{-\sqrt{p}\,\frac{\partial x_0}{\partial u}}{\zeta_0+\eta_0}=e^\theta \text{ (1)};$$

avremo così le formole

$$(9) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial x_0}{\partial u}=-\dfrac{e^\theta}{\sqrt{p}}(\eta_0+\zeta_0) \quad , \quad \dfrac{\partial \xi_0}{\partial u}=\dfrac{e^\theta}{\sqrt{q}}(\eta_0+\zeta_0) \\ \dfrac{\partial x_0}{\partial v}=\dfrac{\eta_0}{\sqrt{p}} \quad , \quad \dfrac{\partial \xi_0}{\partial v}=\dfrac{\zeta_0}{\sqrt{q}} \\ \dfrac{\partial \eta_0}{\partial u}+\dfrac{\partial \zeta_0}{\partial u}=0. \end{cases}$$

Ma dalla (8), derivata rapporto ad u, abbiamo

$$x_0\frac{\partial x_0}{\partial u}+\xi_0\frac{\partial \xi_0}{\partial u}=\zeta_0\frac{\partial \zeta_0}{\partial u}-\eta_0\frac{\partial \eta_0}{\partial u},$$

e, combinando colle precedenti, risulta

$$\frac{\partial \eta_0}{\partial u}=e^\theta\left(\frac{x_0}{\sqrt{p}}-\frac{\xi_0}{\sqrt{q}}\right) \quad , \quad \frac{\partial \zeta_0}{\partial u}=-e^\theta\left(\frac{x_0}{\sqrt{p}}-\frac{\xi_0}{\sqrt{q}}\right).$$

Dopo ciò, le condizioni d'integrabilità per le (9), dànno concordemente,

$$\frac{\partial \eta_0}{\partial v}+\frac{\partial \zeta_0}{\partial v}=-\left(\frac{x_0}{\sqrt{p}}-\frac{\xi_0}{\sqrt{q}}\right)-\frac{\partial \theta}{\partial v}(\eta_0+\zeta_0);$$

e, derivando la (8) rapporto a v,

$$-\eta_0\frac{\partial \eta_0}{\partial v}+\zeta_0\frac{\partial \zeta_0}{\partial v}=\frac{x_0\eta_0}{\sqrt{p}}+\frac{\xi_0\zeta_0}{\sqrt{q}}:$$

onde risultano le nuove formole

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \eta_0}{\partial v}=-\dfrac{\partial \theta}{\partial v}\zeta_0-\dfrac{x_0}{\sqrt{p}} \\ \dfrac{\partial \zeta_0}{\partial v}=-\dfrac{\partial \theta}{\partial v}\eta_0+\dfrac{\xi_0}{\sqrt{q}}. \end{cases}$$

(1) Ciò suppone positivo il valore comune dei due primi rapporti; in caso contrario, si ponga $=-e^\theta$ e si proceda nel medesimo modo.

Riassumendo, abbiamo per le quattro funzioni incognite $x_0, \xi_0, \eta_0, \zeta_0$ il seguente sistema differenziale lineare ed omogeneo:

$$(10)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial x_0}{\partial u} = -\dfrac{e^\theta}{\sqrt{p}}(\eta_0+\zeta_0) \;,\quad \dfrac{\partial \xi_0}{\partial u} = \dfrac{e^\theta}{\sqrt{q}}(\eta_0+\zeta_0)\,, \\ \dfrac{\partial \eta_0}{\partial u} = e^\theta\left(\dfrac{x_0}{\sqrt{p}} - \dfrac{\xi_0}{\sqrt{q}}\right) \;,\quad \dfrac{\partial \zeta_0}{\partial u} = -e^\theta\left(\dfrac{x_0}{\sqrt{p}} - \dfrac{\xi_0}{\sqrt{q}}\right), \\ \dfrac{\partial x_0}{\partial v} = \dfrac{\eta_0}{\sqrt{p}} \;,\quad \dfrac{\partial \xi_0}{\partial v} = \dfrac{\zeta_0}{\sqrt{q}} \;,\quad \dfrac{\partial \eta_0}{\partial v} = -\dfrac{\partial \theta}{\partial v}\zeta_0 - \dfrac{x_0}{\sqrt{p}}\,, \\ \dfrac{\partial \zeta_0}{\partial v} = -\dfrac{\partial \theta}{\partial v}\eta_0 + \dfrac{\xi_0}{\sqrt{q}}\,. \end{cases}$$

In fine, formando le condizioni d'integrabilità anche per η_0, ζ_0, troviamo l'unica equazione per θ

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial u\, \partial v} = \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{q}\right) . e^\theta\,,$$

che ha appunto l'annunciata forma di Liouville. Per semplicità, noi sostituiamo al paraboloide un paraboloide simile, ponendo fra i parametri p, q la relazione

$$(11)\qquad \frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1\,,$$

talchè l'equazione di Liouville assume la forma normale

$$(\mathrm{I})\qquad \frac{\partial^2 \theta}{\partial u\, \partial v} = e^\theta\,.$$

3. Inversamente prendiamo per θ una qualunque soluzione della (I). Il sistema lineare omogeneo nelle quattro funzioni incognite x, ξ, η, ζ di u, v:

$$(\mathrm{A})\quad \begin{cases} \dfrac{\partial x}{\partial u} = -\dfrac{e^\theta}{\sqrt{p}}(\eta+\zeta) \;,\quad \dfrac{\partial \xi}{\partial u} = \dfrac{e^\theta}{\sqrt{q}}(\eta+\zeta)\,, \\ \dfrac{\partial \eta}{\partial u} = e^\theta\left(\dfrac{x}{\sqrt{p}} - \dfrac{\xi}{\sqrt{q}}\right) \;,\quad \dfrac{\partial \zeta}{\partial u} = -e^\theta\left(\dfrac{x}{\sqrt{p}} - \dfrac{\xi}{\sqrt{q}}\right). \\ \dfrac{\partial x}{\partial v} = \dfrac{\eta}{\sqrt{p}} \;,\quad \dfrac{\partial \xi}{\partial v} = \dfrac{\zeta}{\sqrt{q}} \;,\quad \dfrac{\partial \eta}{\partial v} = -\dfrac{\partial \theta}{\partial v}\zeta - \dfrac{x}{\sqrt{p}}\,, \\ \dfrac{\partial \zeta}{\partial v} = -\dfrac{\partial \theta}{\partial v}\eta + \dfrac{\xi}{\sqrt{q}}\,, \end{cases}$$

risulta illimitatamente integrabile e, per fissare una quaderna (x, ξ, η, ζ) di soluzioni, basta prescrivere ad arbitrio, per un sistema iniziale $(u_0 v_0)$ di valori delle variabili, i valori di x, ξ, η, ζ.

D'altra parte, il sistema (A) possiede, come subito si verifica, l'integrale quadratico

$$x^2 + \xi^2 + \eta^2 - \zeta^2 = \text{cost}, \tag{12}$$

ed alla costante del secondo membro si può dare, disponendo dei valori iniziali, un valore arbitrario. Ad ogni quaderna di soluzioni $(x_0, \xi_0, \eta_0, \zeta_0)$ per la quale la detta costante abbia il valore -1, corrisponderà, per quanto si è visto, una, ed una sola deformata rigata del paraboloide iperbolico. E poichè in una tale quaderna $(x_0, \xi_0, \eta_0, \zeta_0)$ restano ancora arbitrarie tre costanti d'integrazione, concludiamo:

Ad ogni soluzione θ della equazione (I) *di Liouville corrisponde una tripla infinità di deformate rigate del paraboloide iperbolico; ad ogni deformata rigata corrisponde una sola soluzione θ dell'equazione di Liouville.*

4. La ricerca delle formole effettive per le deformate rigate del paraboloide corrispondenti ad una data soluzione θ della (I) può spingersi più oltre sino ad ottenere queste formole espresse per quadrature, fondandosi sulle considerazioni seguenti:

Dall'essere il sistema (A) lineare omogeneo, coll'integrale quadratico (12), risulta che, indicando con (x, ξ, η, ζ) e $(x', \xi', \eta', \zeta')$ due quaderne qualunque di soluzioni, distinte ovvero coincidenti, sarà costante l'espressione [1]

$$\Omega = xx' + \xi\xi' + \eta\eta' - \zeta\zeta'.$$

Noi diremo che le due quaderne sono *armoniche* se si annulla l'espressione Ω. Si osservi che, se si interpretano x, ξ, η, ζ quali coordinate omogenee di un punto nello spazio, ciascuna quaderna di soluzioni (x, ξ, η, ζ) fissa, per ogni sistema di valori di u, v, un punto nello spazio, onde si otterranno due quaderne armoniche di soluzioni

$$(x, \xi, \eta, \zeta), \quad (x', \xi', \eta', \zeta'),$$

scegliendone i valori iniziali per modo che i due punti rappresentativi corrispondenti siano *coniugati armonici* rispetto alla quadrica (Q) di equazione

$$x^2 + \xi^2 + \eta^2 - \zeta^2 = 0. \tag{Q}$$

[1] Basta osservare che si ha pure la soluzione

$$(ax + bx', \ a\xi + b\xi', \ a\eta + b\eta', \ a\zeta + b\zeta'),$$

con a, b costanti arbitrarie.

È anche da osservare che questa quadrica è a punti ellittici; ed un punto (x, ξ, η, ζ), che non giaccia su (Q), sarà esterno od interno, secondo che la costante del secondo membro in (12) è positiva o negativa. Disponendo del fattore costante arbitrario in x, ξ, η, ζ, noi intenderemo di *normalizzare* queste coordinate col rendere

$$x^2 + \xi^2 + \eta^2 - \zeta^2 = 1 \quad \text{nei punti esterni,}$$
$$x^2 + \xi^2 + \eta^2 - \zeta^2 = -1 \quad \text{nei punti interni.}$$

Ciò posto, consideriamo un qualunque tetraedro $P_0 P_1 P_2 P_3$ autoconiugato rispetto alla quadrica (Q), onde [essendo (Q) a punti ellittici] uno dei quattro vertici, poniamo P_0, sarà interno a (Q); gli altri tre, P_1, P_2, P_3, esterni. Ed ora, corrispondentemente ai quattro vertici P_r, prendiamo quattro quaderne

$$(x_r, \xi_r, \eta_r, \zeta_r) \qquad r = 0, 1, 2, 3$$

di soluzioni normalizzate delle (A), che si riducano rispettivamente, per $u = u_0$, $v = v_0$, alle coordinate dei quattro vertici. Così avremo quattro quaderne di soluzioni, due a due armoniche, che diremo formare un *tetraedro coniugato* di soluzioni. Ne consegue che il determinante

$$(13) \qquad \begin{vmatrix} x_0\sqrt{-1}, & \xi_0\sqrt{-1}, & \eta_0\sqrt{-1}, & \zeta_0 \\ x_1, & \xi_1, & \eta_1, & -\zeta_1\sqrt{-1} \\ x_2, & \xi_2, & \eta_2, & -\zeta_2\sqrt{-1} \\ x_3, & \xi_3, & \eta_3, & -\zeta_3\sqrt{-1} \end{vmatrix}$$

sarà ortogonale per linee, indi anche per colonne, ed in particolare sussisteranno le formole

$$(14) \qquad \left\{ \begin{aligned} x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 &= 1 + x_0^2 \\ \xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 &= 1 + \xi_0^2 \\ x_1\xi_1 + x_2\xi_2 + x_3\xi_3 &= x_0\xi_0 . \end{aligned} \right.$$

5. Corrispondentemente al tetraedro coniugato

$$(x_r, \xi_r, \eta_r, \zeta_r) \qquad r = 0, 1, 2, 3$$

di soluzioni delle (A), consideriamo le tre espressioni differenziali

$$p x_i \, dx_0 - q \xi_i \, d\xi_0 \qquad (i = 1, 2, 3),$$

che risultano differenziali esatti. E invero abbiamo, per le (A),

$$p x_i\, dx_0 - q \xi_i\, d\xi_0 = - e^{\theta}(\eta_0 + \zeta_0)(\sqrt{p}\, x_i + \sqrt{q}\, \xi_i)\, du + \\ + (\sqrt{p}\, \eta_0 x_i - \sqrt{q}\, \zeta_0 \xi_i)\, dv\,;$$

e si ha identicamente, per le (A) stesse,

$$\frac{\partial}{\partial u}(\sqrt{p}\, \eta_0 x_0 - \sqrt{q}\, \zeta_0 \xi_i) = - \frac{\partial}{\partial v}\left[e^{\theta}(\eta_0 + \zeta_0)(\sqrt{p}\, x_i + \sqrt{q}\, \xi_i)\right] = \\ = e^{\theta}\left(\frac{x_0}{\sqrt{p}} - \frac{\xi_0}{\sqrt{q}}\right)(\sqrt{p}\, x_i + \sqrt{q}\, \xi_i) - e^{\theta}(\eta_0 + \zeta_0)(\eta_i + \zeta_i)\,.$$

Se indichiamo con y_1, y_2, y_3 le rispettive funzioni di u, v, di cui le tre dette espressioni sono i differenziali esatti, abbiamo

$$dy_i = p x_i\, dx_0 - q\, \xi_i\, d\xi_0 \qquad (i = 1, 2, 3)\,; \tag{15}$$

ovvero, esprimendo per u, v,

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial y_i}{\partial u} &= - e^{\theta}(\eta_0 + \zeta_0)(\sqrt{p}\, x_i + \sqrt{q}\, \xi_i) \\ \frac{\partial y_i}{\partial v} &= \sqrt{p}\, \eta_0\, x_i - \sqrt{q}\, \zeta_0\, \xi_i\,, \end{aligned}\right. \qquad (i = 1, 2, 3) \tag{16}$$

formole che definiscono y_1, y_2, y_3 per quadrature, a meno di tre rispettive costanti additive. Risulta inoltre, dal calcolo sopra eseguito, la formola

$$\frac{\partial^2 y_i}{\partial u\, \partial v} = e^{\theta}\left(\frac{x_0}{\sqrt{p}} - \frac{\xi_0}{\sqrt{q}}\right)(\sqrt{p}\, x_i + \sqrt{q}\, \xi_i) - e^{\theta}(\eta_0 + \zeta_0)(\eta_i + \zeta_i)\,. \tag{17}$$

Ed ora interpretiamo y_1, y_2, y_3 quali coordinate cartesiane ortogonali di un punto nello spazio. Questo punto $P \equiv (y_1, y_2, y_3)$ descrive, al variare di u, v, una superficie S, il cui ds^2 calcolato dalla (15), con riguardo alle (14), è dato da

$$ds^2 = p^2(1 + x_0^2)\, dx_0^2 - 2pq\, x_0\, \xi_0\, dx_0\, d\xi_0 + q^2(1 + \xi_0^2)\, d\xi_0^2\,,$$

cioè combina per, la (2), col ds^2 del paraboloide iperbolico. Ma siccome dalle (A) segue

$$\frac{\partial}{\partial u}(\sqrt{p}\, x_r + \sqrt{q}\, \xi_r) = 0 \qquad (r = 0, 1, 2, 3),$$

dalle (16_1) vediamo che, sulla S, ciascuna linea $v =$ cost ha costanti i coseni di direzione della tangente, ed è per ciò una linea retta cui corrisponde sul paraboloide una generatrice

$$\sqrt{p}\, x_0 + \sqrt{q}\, \xi_0 = \text{cost}\,;$$

dunque: *La superficie* S, *definita per quadrature dalle* (16), *è una deformata rigata del paraboloide, le asintotiche rettilinee* $v =$ cost *corrispondendo alle generatrici del primo sistema* $\sqrt{p}\, x_0 + \sqrt{q}\, \xi_0 =$ cost.

6. Confermiamo quest'ultimo risultato e in pari tempo proviamo che le $u =$ cost sono, sulla S, le seconde asintotiche (curvilinee), come segue:

I coseni di direzione, che diciamo Y_1, Y_2, Y_3, della normale alla S, sono dati, per le (16), dalle formole

$$Y_i = \frac{\eta_0 \zeta_i - \zeta_0 \eta_i}{\sqrt{\zeta_0^2 - \eta_0^2}} = \frac{\eta_0 \zeta_i - \zeta_0 \eta_i}{\sqrt{1 + x_0^2 + \xi_0^2}} ;$$

e se li normalizziamo, come nelle formole di Lelieuvre (*Lezioni*, vol. I, § 77), col moltiplicarli per

$$\sqrt{\varrho} = \sqrt[4]{pq} \cdot \sqrt{1 + x_0^2 + \xi_0^2} ,$$

essi risultano proporzionali, pel fattore costante $\sqrt[4]{pq}$, ai tre binomii

$$\alpha_i = \eta_0 \zeta_i - \zeta_0 \eta_i . \tag{18}$$

Dalle (A) deduciamo, per le derivate delle α_i, le formole

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \alpha_i}{\partial u} &= e^\theta \left(\frac{x_0}{\sqrt{p}} - \frac{\xi_0}{\sqrt{q}} \right) (\eta_i + \zeta_i) - e^\theta (\eta_0 + \zeta_0) \left(\frac{x_i}{\sqrt{p}} - \frac{\xi_i}{\sqrt{q}} \right) \\ \frac{\partial \alpha_i}{\partial v} &= \frac{1}{\sqrt{p}} (\zeta_0 x_i - x_0 \xi_i) + \frac{1}{\sqrt{q}} (\eta_0 \xi_i - \xi_0 \eta_i) , \end{aligned} \right. \tag{19}$$

e di qui le identità

$$\sum_i \frac{\partial \alpha_i}{\partial u} \frac{\partial y_i}{\partial u} = 0 \quad , \quad \sum \frac{\partial \alpha_i}{\partial v} \frac{\partial y_i}{\partial v} = 0 ,$$

le quali provano appunto che sulla S le linee (u, v) sono le asintotiche.

Se calcoliamo poi dall'una o dall'altra delle (19) la derivata seconda mista $\frac{\partial^2 \alpha_i}{\partial u \partial v}$, troviamo semplicemente

$$\frac{\partial^2 \alpha_i}{\partial u \partial v} = e^\theta \cdot \alpha_i .$$

Si vede dunque che, per tutte le deformate rigate del paraboloide, nell'equazione di Moutard per le deformazioni infinitesime (*Lezioni*, vol. II, § 226):

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial u \partial v} = M\Theta ,$$

il coefficiente $M = e^\theta$ soddisfa alla equazione di Liouville

$$\frac{\partial^2 \log M}{\partial u \partial v} = M .$$

Ne segue che le ∞^3 deformate rigate corrispondenti ad una stessa θ hanno a comune l'equazione per le deformazioni infinitesime.

7. Colle formole attuali passiamo ora ad esprimere le trasformazioni B_k della teoria generale (*Lezioni*, vol. III, cap. I) per le superficie rigate applicabili sul paraboloide. Possiamo limitarci a considerare il caso che il parametro k nel paraboloide omofocale

$$\frac{X^2}{p-k} - \frac{Y^2}{q+k} = 2Z - k$$

sia positivo, compreso fra $(0, p)$, poichè l'altro caso di k giacente nell'intervallo $(-q, 0)$ si ottiene scambiando p con q.

È chiaro che le indicate trasformazioni B_k dovranno corrispondere a formole di trasformazione per le soluzioni della equazione di Liouville. Queste si ottengono semplicemente come segue: Indicando con c una costante arbitraria (non nulla), si consideri nella coppia (θ, θ') di funzioni incognite di u, v il sistema di equazioni

$$\text{(II)} \qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial(\theta' - \theta)}{\partial u} &= 2ce^{\frac{\theta'+\theta}{2}} \\ \frac{\partial(\theta' + \theta)}{\partial v} &= \frac{2}{c} \operatorname{senh} \frac{\theta' - \theta}{2}, \end{aligned} \right.$$

dalle quali, derivando la prima rapporto a v, la seconda rapporto ad u, e sottraendo, segue

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial u \, \partial v} = e^{\theta};$$

e sommando, invece,

$$\frac{\partial^2 \theta'}{\partial u \, \partial v} = e^{\theta'}.$$

Le formole (II) legano adunque le soluzioni θ, θ' della (I) per modo che, fissata θ, il sistema (II) per θ' è completamente integrabile, e la sua soluzione generale θ', contenente, oltre c, una seconda costante arbitraria, soddisfa ancora la (I).

Essendo ora θ, θ' una tale coppia di soluzioni della (I), legate dalle (II), abbiasi in corrispondenza alla prima soluzione θ una deformata rigata S del paraboloide data dalle formole (16) del n. 5, mediante un tetraedro coniugato

$$(x_r, \xi_r, \eta_r, \zeta_r) \qquad (r = 0, 1, 2, 3)$$

di soluzioni del sistema (A).

Ponendo, per brevità,

$$\omega = \frac{\theta' - \theta}{2},$$

è facile verificare che le seguenti formole di sostituzione lineare

$$
(21)\quad\left\{\begin{aligned}
x' &= \frac{1}{\sqrt{4c^2+p(1-c^2)^2}}\left\{(1-c^2)\sqrt{p}\,x+2c(\eta\cosh\omega-\zeta\,\mathrm{senh}\,\omega)\right\}\\
\xi' &= \frac{1}{\sqrt{4c^2+p(1-c^2)^2}}\left\{(1+c^2)\sqrt{p}\,\xi-2c\frac{\sqrt{p}}{\sqrt{q}}(\eta\,\mathrm{senh}\,\omega-\zeta\cosh\omega)\right\}\\
\eta' &= \frac{1}{\sqrt{4c^2+p(1-c^2)^2}}\left\{-2c\cosh\omega\,x-2c\frac{\sqrt{p}}{\sqrt{q}}\,\mathrm{senh}\,\omega\,\xi+\right.\\
&\qquad\left.+(\cosh 2\omega-c^2)\sqrt{p}\,\eta-\mathrm{senh}\,2\omega\sqrt{p}\,\zeta\right\}\\
\zeta' &= \frac{1}{\sqrt{4c^2+p(1-c^2)^2}}\left\{2c\,\mathrm{senh}\,\omega\,x+2c\frac{\sqrt{p}}{\sqrt{q}}\cosh\omega\,\xi-\right.\\
&\qquad\left.-\mathrm{senh}\,2\omega\sqrt{p}\,\eta+(\cosh 2\omega+c^2)\sqrt{p}\,\zeta\right\}
\end{aligned}\right.
$$

conducono da ogni quaderna (x, ξ, η, ζ) di soluzioni del sistema (A) ad una quaderna analoga $(x', \xi', \eta', \zeta')$ relativa a θ'.

Inoltre, segue dalle (21), identicamente,

$$x'^2+\xi'^2+\eta'^2-\zeta'^2=x^2+\xi^2+\eta^2-\zeta^2,$$

e per ciò il tetraedro coniugato di soluzioni $(x_r, \xi_r, \eta_r, \zeta_r)$ viene cambiato in un altro tetraedro coniugato $(x'_r, \xi'_r, \eta'_r, \zeta'_r)$. A questo secondo tetraedro coniugato corrisponde una nuova deformata rigata S' del paraboloide, definita alla sua volta (a meno di una traslazione) dalle corrispondenti formole (16)

$$
(22)\quad\left\{\begin{aligned}
\frac{\partial y'_i}{\partial u} &= -e^{\theta'}(\eta'_0+\zeta'_0)(\sqrt{p}\,x'_i+\sqrt{q}\,\xi'_i)\\
\frac{\partial y'_i}{\partial v} &= \sqrt{p}\,\eta'_0\,x'_i-\sqrt{q}\,\zeta'_0\,\xi'_i\,.
\end{aligned}\right.
$$

Ora diciamo che, *collocando convenientemente* S, S' *nello spazio*, si possono rendere falde focali della congruenza rettilinea W formata dalle congiungenti i punti corrispondenti. Questo si ottiene colle formole

$$(23)\qquad y'_i=y_i+l\frac{\partial y_i}{\partial u}+m\frac{\partial y_i}{\partial v},$$

dando ai coefficienti l, m i valori seguenti:

$$
(24)\quad\left\{\begin{aligned}
l &= \frac{2c\sqrt{p}\,e^{-\theta}}{\sqrt{4c^2+p(1-c^2)^2}}\;\frac{\mathrm{senh}\,\omega(\eta_0\eta'_0-\zeta_0\zeta'_0)+\cosh\omega(\eta_0\zeta'_0-\zeta_0\eta'_0)}{(\zeta_0+\eta_0)^2}\\
m &= \frac{2c\sqrt{p}\,e^{\omega}}{\sqrt{4c^2+p(1-c^2)^2}}\cdot\frac{\zeta'_0+\eta'_0}{\zeta_0+\eta_0}\,.
\end{aligned}\right.
$$

Il calcolo del valore del parametro k pel paraboloide omofocale si eseguisce facilmente procedendo come al § 89, vol. III delle *Lezioni*. Per questo si cambino le formole (23) dalle coordinate u, v alle coordinate x_0, ξ_0 invariabili per flessione, ciò che dà

$$y_i' = y_i + \lambda \frac{\partial y_i}{\partial x_0} + \mu \frac{\partial y_i}{\partial \xi_0}, \tag{25}$$

ove

$$\left\{\begin{aligned} \lambda &= \frac{2c}{4c^2 + p(1-c^2)^2} \left\{ -2cx_0 + (1-c^2)\sqrt{p}\,(\eta_0 \cosh\omega - \zeta_0 \operatorname{senh}\omega) \right\} \\ \mu &= \frac{2c}{4c^2 + p(1-c^2)^2} \frac{\sqrt{p}}{\sqrt{q}} \left\{ 2c \frac{\sqrt{p}}{\sqrt{q}} \xi_0 - (1+c^2)\sqrt{p}\,(\eta_0 \operatorname{senh}\omega - \zeta_0 \cosh\omega) \right\}. \end{aligned}\right.$$

Se si tien conto della identità

$$(\eta_0 \operatorname{senh}\omega - \zeta_0 \cosh\omega)^2 - (\eta_0 \cosh\omega - \zeta_0 \operatorname{senh}\omega)^2 = 1 + x_0^2 + \xi_0^2,$$

si trova per k il valore seguente:

$$k = \frac{4c^2 p}{4c^2 + p(1-c^2)^2}. \tag{25}$$

Come si vede, è qui k positivo $< p$, e il valore singolare $k = p$, appartenente alla parabola focale del piano yz, corrisponde a $c^2 = 1$.

8. In fine noteremo ancora la forma semplice sotto cui si presenta qui il *teorema di permutabilità* per le trasformazioni B_k delle deformate rigate del paraboloide iperbolico (*Lezioni*, vol. III, cap. IV), bastando indicare il corrispondente teorema di permutabilità per le soluzioni θ della equazione (I) di Liouville.

Siano c_1, c_2 due costanti qualunque, i cui valori assoluti siano però diversi

$$|c_1| \neq |c_2|;$$

e siano (θ, θ_1), (θ, θ_2) due coppie di soluzioni delle equazioni di trasformazione (II):

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial(\theta_1 - \theta)}{\partial u} &= 2c_1 e^{\frac{\theta_1+\theta}{2}} \\ \frac{\partial(\theta_1 + \theta)}{\partial v} &= \frac{2}{c_1} \operatorname{senh}\left(\frac{\theta_1 - \theta}{2}\right) \end{aligned}\right. \qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial(\theta_2 - \theta)}{\partial u} &= 2c_2 e^{\frac{\theta_2+\theta}{2}} \\ \frac{\partial(\theta_2 + \theta)}{\partial v} &= \frac{2}{c_2} \operatorname{senh}\left(\frac{\theta_2 - \theta}{2}\right). \end{aligned}\right.$$

Esiste una quarta soluzione θ' della equazione di Liouville legata alle medesime θ_1, θ_2 dalle medesime formole di trasformazione, ma colle costanti c_1, c_2 invertite, e cioè:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial(\theta'-\theta_1)}{\partial u} = 2c_2\, e^{\frac{\theta'+\theta_1}{2}} \\ \dfrac{\partial(\theta'+\theta_1)}{\partial v} = \dfrac{2}{c_2}\,\mathrm{senh}\left(\dfrac{\theta'-\theta_1}{2}\right) \end{cases} \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial(\theta'-\theta_2)}{\partial u} = 2c_1\, e^{\frac{\theta'+\theta_2}{2}} \\ \dfrac{\partial(\theta'+\theta_2)}{\partial v} = \dfrac{2}{c_1}\,\mathrm{senh}\left(\dfrac{\theta'-\theta_2}{2}\right). \end{cases}$$

Questa quarta soluzione θ' risulta determinata, in termini finiti, dalla formola:

$$e^{\frac{\theta'-\theta}{2}} = \frac{c_1\, e^{\frac{\theta_1-\theta_2}{2}} - c_2}{c_1 - c_2\, e^{\frac{\theta_1-\theta_2}{2}}}, \tag{26}$$

o dalla equivalente

$$\mathrm{tgh}\left(\frac{\theta'-\theta}{4}\right) = \frac{c_1+c_2}{c_1-c_2}\,\mathrm{tgh}\left(\frac{\theta_1-\theta_2}{4}\right). \tag{26*}$$

Matematica. — *Sulle più generali equazioni integrali ed integro-differenziali ad una variabile.* Nota di Giulio Andreoli, presentata dal Corrispondente R. Marcolongo [1].

1. In questa Nota ci proponiamo di trattare un tipo di equazione integrale generalissimo, che comprende come casi particolari, tutti quelli sinora considerati.

L'equazione sia la

$$\varphi(x) + \lambda \sum_1^n \int_0^{g_r(x)} \mathrm{N}_r(xy)\,\varphi(y)\,dy = f(x). \tag{A}$$

Escludiamo per ora il caso che il sommatorio diventi una serie. Notiamo però che se le N_r dipendono da un parametro μ, si possono comprendere anche le « *belastete Integralgleichungen* », recentemente considerate dal Kneser.

Si vede subito che un caso particolare, a cui del resto si riducono le (A), si ottiene se $n=2$, e

$$g_2(x) \geq 0 \ , \ g_1(x) \leq 0 \quad ; \quad \mathrm{N}_2(xy) = -\mathrm{N}_1(xy) = \mathrm{N}(xy)$$

[1] Pervenuta all'Accademia il 16 agosto 1914.

l'equazione diventa allora:

$$\varphi(x) + \lambda \int_{g_1(x)}^{g_2(x)} \mathrm{N}(xy)\, \varphi(y)\, dy = f(x)\,. \tag{1}$$

Tutti i teoremi dimostrati (¹) per il caso in cui $g_1(x) = 0$, e $g_2(x)$ fosse qualunque, si possono senz'altro ripetere per questo caso più generale.

Si ritrova così tutta la teoria di alcune equazioni considerate dal Lalesco in cui $g_1(x)$ è compreso fra 0 ed x, e $g_2(x) = x$.

A questo tipo di equazioni (A), si può applicare un metodo già da noi adoperato altrove. Supponiamo, perciò, rappresentate le curve $\xi_1 = g_1(z)$, ... $\xi_n = g_n(z)$ in un piano; supponiamo che esista *almeno* un quadrato avente i vertici $(\nu\nu)$, $(\mu\mu)$, $(\nu\mu)$, $(\mu\nu)$ tali che nel suo interno sia compresa l'origine, e che ivi le curve g non vadano mai al di fuori dei due lati paralleli all'asse z. In altri termini, supponiamo che esistano due numeri di segno opposto ν e μ tali che se:

$$\mu \leq x \leq \nu\,,$$

si abbia anche:

$$\mu \leq g_r(x) \leq \nu\,. \qquad (r = 1\,, 2\,, \dots n)$$

Costruiamo allora delle funzioni $\mathrm{W}_r(xy)$ tali che:

$$\mathrm{W}_r(xy) = \begin{cases} \mathrm{N}_r(xy) & \text{se } y \text{ è compreso in } [0\,, g_r(x)] \\ 0 & \text{se } y \text{ è esterno a } [0\,, g_r(x)] \end{cases}$$

In tale ipotesi l'equazione (A) si può scrivere:

$$\varphi(x) + \lambda \int_{\mu}^{\nu} \left\{ \sum_{1}^{n} \mathrm{W}_r(xy)\, \varphi(y) \right\} dy = f(x).$$

Cioè la A è stata ridotta ad un'equazione di Fredholm di seconda specie.

2. Tutta la discussione e la risoluzione dell'equazione (A) si può in un modo simile ridurre all'equazione (1) nel seguente modo: Definiamo due funzioni h_1 ed h_2:

$h_1(x) =$ massimo fra i valori positivi delle funzioni: $0\,, g_1(x)\,, \dots g_r(x)$;

$h_2(x) =$ minimo fra i valori negativi dello stesso gruppo di numeri.

Siano inoltre $g_{i_1}(x)\,, g_{i_2}(x)\,, \dots g_{i_\mu}(x)$ i valori (per un certo x) di quelli fra le g che sono positivi, disposti in ordine crescente (si vede che gli indici i dipendono da x); e $g_{j_1}(x)\,, \dots g_{j_\nu}(x)$ quelli negativi.

Allora i nuclei W sono definiti così:

$$\begin{cases} \mathrm{W}_\rho(xy) = \mathrm{N}_\rho(xy) & \text{per } y \text{ compreso in } [0\,, g_\rho(x)]\,; \\ \mathrm{W}_\rho(xy) = 0 & \text{per } y \text{ esterno a } [0\,, g_\rho(x)]\,. \end{cases}$$

(¹) G. Andreoli, Rend. Circ. Mat. Palermo, *Sulle equazioni integrali*, tom. XXXVII.

Indicando poi con W la somma $\sum_1^n W_\rho(xy)$, si vede che le (A) si riducono a

$$\varphi(x) + \int_{h_2(x)}^{h_1(x)} W(xy)\,\varphi(y)\,dy = f(x)\,. \qquad h_1(x) \geq 0\,,\; h_2(x) \leq 0$$

Questa è appunto un'equazione del tipo (1).

3. Passiamo ora a dire qualche cosa sulle equazioni (ed in conseguenza sui sistemi) integro-differenziali corrispondenti al tipo (A), cioè:

$$\text{(B)} \qquad \sum_{i=0}^{i=\alpha} a_i(x)\,\varphi^{(i)}(x) + \lambda \sum_{r=1}^{n} \int_0^{g_r(x)} \sum_{i=0}^{i=\alpha_r} N_{ri}(xy)\,\varphi^{(i)}(y)\,dy = f(x)\,.$$

Ad esse si può applicare la trasformazione già indicata nelle Note precedenti; porre, cioè, la derivata di ordine più elevato eguale alla funzione incognita $\psi(x)$ e quindi servirsi delle formole

$$\varphi^{(\beta-1)}(x) = \int_0^x \psi(s)\,ds \quad , \quad \varphi^{(\beta-2)}(x) = \int_0^x \frac{(x-s)}{1!}\,\psi(s)\,ds\,, \ldots$$

Allora la (B) si trasforma in un'equazione del tipo (A), dopo avere, naturalmente, scambiato le integrazioni ovunque occorresse; indi passiamo al tipo (1). Oppure, la (B) si può ridurre prima ad un integro-differenziale del tipo (1), col metodo già dato per le integrali

$$\sum_0 a_i(x)\,\varphi^{(i)}(x) + \int_{h_2(x)}^{h_1(x)} \left\{ \sum_0^n N_i(xy)\,\varphi^{(i)}(y) \right\} dy = f(x)\,,$$

ed indi operare su questa la trasformazione indicata. Notiamo però:

Se l'indice di derivazione più alto che comparisce fuori gl'integrali e maggiore o tutt'al più eguale a quello sotto gl'integrali, si ha una equazione integrale di seconda (o terza) specie; nel caso contrario, equazione di prima specie.

In quanto ai sistemi di equazioni integrali di seconda specie, si potranno risolvere col metodo di riduzione indicato altrove.

Se conveniamo di indicare con

$$\int \mathfrak{N}(xs)\,\varphi(s)\,ds\,,$$

un aggregato del tipo

$$\sum_1^n \int_0^{g_i(x)} N_i(xs)\,\varphi(s)\,ds\,,$$

diremo « *sistema di seconda specie* », ogni sistema del tipo 0 ad esso riducibile:

$$\begin{cases} \varphi_1(x) + \int \mathfrak{N}_{11}(xs)\, \varphi_1(s)\, ds + \int \mathfrak{N}_{12}(xs)\, \varphi_2(s)\, ds + \\ \qquad + \cdots + \int \mathfrak{N}_{1r}(xs)\, \varphi_r(s)\, ds = f_1(x) \\ \varphi_2(x) + \int \mathfrak{N}_{21}(xs)\, \varphi_1(s)\, ds + \int \mathfrak{N}_{22}(xs)\, \varphi_2(s)\, ds + \\ \qquad + \cdots + \int \mathfrak{N}_{2r}(xs)\, \varphi_r(s)\, ds = f_2(x) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \varphi_r(x) + \int \mathfrak{N}_{r1}(xs)\, \varphi_1(s)\, ds + \int \mathfrak{N}_{r2}(xs)\, \varphi_r(s)\, ds + \\ \qquad + \cdots + \int \mathfrak{N}_{rr}(xs)\, \varphi_r(s)\, ds = f_r(x)\,. \end{cases}$$

Il sistema di riduzione adoperato consiste nel ricavare $\varphi_1(x)$ dalla

$$\varphi_1(x) + \int \mathfrak{N}_{11}(xs)\, \varphi_1(s)\, ds = \left\{ f_1(x) - \sum_2^r \int \mathfrak{N}_{1t}(xs)\, \varphi_t(s)\, ds \right\}.$$

Indi si sostituirebbe l'espressione di $\varphi_1(x)$ nelle equazioni seguenti ottenendo un sistema di seconda specie ad $(n-1)$ incognite, e si procederebbe in modo analogo, e così via.

Se tutte le g sono date in modo da soddisfare alla condizione di essere rinchiuse in un quadrato come si è detto prima, allora con l'introduzione dei nuclei W ci ridurremo ad un sistema del Fredholm di seconda specie.

4. Ci permettiamo adesso di svolgere delle considerazioni relative alla equazione:

$$\varphi(x) + \lambda \int_0^{g(x)} \mathrm{N}(xy)\, g(a)\, dy = f(x)\,. \tag{2}$$

le quali si potranno agevolmente estendere al caso della (A) o della (1).

La (2) in sostanza ci dice che il valore della φ nel punto x, implica la conoscenza e l'esistenza della φ nell'intervallo $= \{0\,, g(x)\}$.

A sua volta la conoscenza della φ in un punto x_1 di questo intervallo, implica quella in tutti i punti dell'intervallo $\{0\,, g(x_1)\}$; e così via. Si vede perciò che la conoscenza della funzione in un punto generico x, implica quella dei valori della funzione in tutta la successione d'intervalli $J\,, J_1\,, J_2\,, \ldots$, ottenuti ciascuno trasformando l'intervallo precedente mediante la funzione g, e poi considerando il minimo intervallo che contenga quest'ultimo ed il punto 0.

In particolare si vede che la conoscenza e l'esistenza della g in un punto ξ, implica quelle nei punti $g(\xi)$, $g(g(\xi))$, $g(g(g(\xi)))$, ..., e quella nei punti 0, $g(0)$, $g(g(0))$, $g(g(g(0)))$, ...

Si vede così che bisogna ricercare i punti limiti dell'operazione g ottenuti applicando iteratamente l'operazione g ad un punto qualunque. Essi soddisfano evidentemente all'equazione:

$$g(\xi) = \xi .$$

Le radici di tale equazione sono però (come è noto anche dalla teoria delle trasformazioni lineari) di due specie: quelle provenienti dall'applicazione indefinita dell'operazione g, che sono i punti-limiti delle successioni

$$x , g(x) , g(g(x)) , \dots ;$$

e quelle provenienti dall'applicazione dell'inversa γ (se esiste) della g: i punti-limiti delle

$$x , \gamma(x) , \gamma(\gamma(x)) , \dots$$

Sieno $\xi_1 , \xi_2 , \xi_3 , \dots$ quelli del primo genere. e sia ξ_p il punto-limite ottenuto partendo dal valore $x = 0$, ξ_q quello proveniente dalla applicazione della g ad un certo punto dell'intorno destro di 0; ξ_r quello da un altro certo punto dell'intorno sinistro. Allora:

È possibile che la soluzione esista solo in quell'intervallo che comprende i punti ξ_q , ξ_p , ξ_r *senza esistere altrove*; e l'equazione si dirà regolare almeno in quest'intervallo.

Ciò coincide con la possibilità della costruzione di quei tali quadrati.

Per chiarire e fissare le idee poniamo:

$$g(x) = x^2 .$$

Uno dei punti-limiti, è lo zero stesso; un altro è l'unità; il terzo è l'infinito.

Allora sarà possibile risolvere l'equazione nell'intervallo $(0 , 1)$ senza che sia risolubile fuori di esso: perciò basta scegliere N in modo che l'integrale

$$\int N(xy)\, f(y)\, dy ,$$

esteso al limite infinito non converga.

Le stesse cose si potrebbero dire (come già si era visto in parte) se $g(x) = x^k$, $k > 0$.

Così, più generalmente, l'equazione data potrebbe ammettere soluzione in due intervalli staccati fra loro. Basterebbe infatti considerare un secondo intervallo che sia trasformato nel primo $\{\xi_q , \xi_r , \xi_p\}$ mediante la g. Che ciò

possa avvenire si vede subito nel caso nostro; infatti l'intervallo $(-1, 0)$ è trasformato in $(0, 1)$.

Si vede infatti che se

$$-1 < x < 0,$$

allora la

$$\varphi(x) + \int_0^{x^2} N(xy)\,\varphi(y)\,dy = f(x)$$

è risolta subito se già si conosce la φ nell'intervallo $(0, 1)$. Posto $x = -\xi$, si ha:

$$\varphi(-\xi) = f(-\xi) + \int_0^{\xi^2} N(-\xi, \eta)\,\varphi(\eta)\,d\eta .$$

Così, ad esempio, le equazioni in cui tutte le successioni

$$\xi, g(\xi), g(g(\xi)), \ldots$$

tendono all'infinito, non sono risolubili, se non quando alle ordinarie condizioni si aggiungano quelle di convergenza degli integrali da considerare. Tale è il caso di

$$g(x) = cx \qquad \text{se } |c| > 1,$$

oppure

$$g(x) = x + a \qquad a \neq 0 .$$

Matematica. — *Sopra alcune superficie rigate dipendenti dalle indicatrici sferiche di una curva gobba.* Nota di C. Burali-Forti, presentata dal Corrispondente R. Marcolongo [1].

Esamino alcune proprietà, che credo nuove, degli enti generati da una retta, o punto, o piano, invariabilmente collegati col centro O di una sfera e i punti corrispondenti delle tre indicatrici, sulla stessa sfera, di una curva gobba. Più che le proprietà ritengo interessante il modo di ottenerle; faccio uso contemporaneamente del *calcolo vettoriale ordinario* (operazioni $\times, \wedge$) e delle *formazioni geometriche* di Grassmann-Peano, ottenendo così in modo rapido e semplicissimo delle proprietà abbastanza complesse [2].

[1] Pervenuta all'Accademia il 16 agosto 1914.

[2] Il lettore può facilmente verificare che l'uso sistematico di *uno solo* dei due citati algoritmi conduce a calcoli spesso indiretti, sempre più lunghi; e ancor più lunghi

1. Nel punto generico P di una curva gobba i *numeri* s, ϱ, τ e i *vettori* $\mathbf{t}, \mathbf{n}, \mathbf{b}$ abbiano il solito e noto significato (cfr. ad es. (*), pag. 86).

Inoltre si ponga

$$\mathbf{f} = \frac{1}{\varrho}\mathbf{b} - \frac{1}{\tau}\mathbf{t}. \tag{1}$$

Il vettore $\mathbf{f}$ è parallelo alla generatrice della *rettificante* della linea P in P [1], ed ha, quindi, direzione fissa $\left(\mathbf{f} \wedge \frac{d\mathbf{f}}{ds} = 0\right)$ solamente quando la linea P è un'*elica*. Inoltre le formule di Frenet assumono la forma semplice

$$\frac{d\mathbf{t}}{ds} = \mathbf{f} \wedge \mathbf{t} \quad , \quad \frac{d\mathbf{n}}{ds} = \mathbf{f} \wedge \mathbf{n} \quad , \quad \frac{d\mathbf{b}}{ds} = \mathbf{f} \wedge \mathbf{b}. \tag{2}$$

Se $\mathbf{u}$ è vettore invariabilmente collegato con $\mathbf{t}, \mathbf{n}, \mathbf{b}$, cioè $\mathbf{u}$ si può esprimere linearmente mediante $\mathbf{t}, \mathbf{n}, \mathbf{b}$ con coefficienti costanti (cioè, ancora, i numeri $\mathbf{u} \times \mathbf{t}$, $\mathbf{u} \times \mathbf{n}$, $\mathbf{u} \times \mathbf{b}$ sono indipendenti da s), allora per le (2) si ha

$$\frac{d\mathbf{u}}{ds} = \mathbf{f} \wedge \mathbf{u}, \tag{2'}$$

e si hanno quindi formule analoghe a quelle del moto di un corpo rigido.

---

se, anche facendo uso del calcolo di Grassmann-Peano, si vogliono esprimere $\mathbf{u}, \mathbf{v}$ linearmente mediante $\mathbf{t}, \mathbf{n}, \mathbf{b}$ (e non parlo delle coordinate!).

Sarà utile che il lettore abbia conoscenza dei libri che ora cito [per (**) basta la conoscenza delle *appendici*].

(*) C. Burali-Forti et R. Marcolongo, *Élements de calcul vectoriel* (A. Hermann, Paris, 1910).

(**) Idem, *Analyse vectorielle générale* (vol. I e II, Mattei e C., Pavia, 1912-13).

(***) C. Burali-Forti, *Introduction à la géometrie différentielle* (Gauthier-Viilars, Paris, 1897).

(****) Idem, *Corso di geometria analitico-proiettiva* (G. B. Petrini, Torino, 1912.

Le relazioni fondamentali tra i due algoritmi sono le seguenti [cfr. (*) Appendice e (**)]

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} \pm \frac{\mathbf{a}|\mathbf{b}}{\Omega} \quad , \quad \mathbf{a} \wedge \mathbf{b} = |(\mathbf{ab}) \quad , \quad \mathbf{a} \wedge \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \frac{\mathbf{abc}}{\Omega},$$

ove $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ sono *vettori* e Ω è il *trivettore unitario*.

I calcoli che ora esporrò provano, ancora una volta, come sia *insostenibile* l'opinione più volte espressa dal sig. Prandtl [cfr. (**) vol. II, pp. 125-127].

[1] Cfr. (***). Del resto posto $\alpha = \mathrm{P}|\mathbf{n}$ si ha, in virtù della (2') seguente,

$$\alpha' = \mathrm{P}|(\mathbf{f} \wedge \mathbf{n}) = \mathrm{P}\mathbf{f}\mathbf{n}$$

e quindi

$$\alpha'\alpha = \mathrm{P}\mathbf{f}\mathbf{n} \,.\, \mathrm{P}|\mathbf{n} = \mathrm{P}\mathbf{f}|\mathbf{n} \,.\, \mathrm{P}\mathbf{n} + \mathrm{P}\mathbf{n}|\mathbf{n} \,.\, \mathrm{P}\mathbf{f} = \frac{1}{6}\mathbf{n} \times \mathbf{n} \,.\, \mathrm{P}\mathbf{f} = \frac{1}{6}\mathrm{P}\mathbf{f}.$$

Se O è punto fisso, i punti

$$P_1 = O + \mathbf{t} \quad , \quad P_2 = O + \mathbf{n} \quad . \quad P_3 = O + \mathbf{b} ,$$

descrivono, col variare di P, e sulla sfera di centro O e raggio unitario, le *indicatrici sferiche* delle *tangenti, normali principali, binormali* della linea P.

2. Consideriamo una retta invariabilmente collegata con i punti O, P_1, P_2, P_3. Essa è la posizione [cfr. (****), pag. 162, n. 196] di una *forma di seconda specie* di Grassmann-Peano,

$$r = O\mathbf{u} + |\mathbf{v}$$

ad *invariante nullo,* cioè tale che

$$rr = 0 , \quad \text{cioè} \quad O\mathbf{u}|\mathbf{v} = 0 , \quad \text{ovvero} \quad \mathbf{u} \times \mathbf{v} = 0 ,$$

essendo $\mathbf{u}, \mathbf{v}$ vettori invariabilmente collegati con $\mathbf{t}, \mathbf{n}, \mathbf{b}$.

La retta r descrive, col variare di P, *una rigata la cui* linea di stringimento (*o* spigolo di regresso, *se sviluppabile*) *è descritto dal punto*

$$R = O + \frac{1}{(\mathbf{u} \wedge \mathbf{f})^2} \{ \mathbf{u} \wedge \mathbf{v} \times \mathbf{f} . \mathbf{f} + \mathbf{v} \times \mathbf{f} . \mathbf{u} \wedge \mathbf{f} \} . \tag{3}$$

Indichiamo con gli apici le derivate rispetto ad s. È noto [cfr. (***), pag. 97] che R è il baricentro della forma di prima specie

$$r' \{ r | (r\omega . r'\omega) \} \text{ (1)}.$$

Ora si ha:

$$\begin{aligned} r' &= O(\mathbf{f} \wedge \mathbf{u}) + |(\mathbf{f} \wedge \mathbf{v}) = O|(\mathbf{fu}) + \mathbf{fv} , \quad (4) \\ r\omega &= \mathbf{u} \quad , \quad r'\omega = |(\mathbf{fu}) = \mathbf{f} \wedge \mathbf{u} , \\ |(r\omega . r'\omega) &= (r\omega) \wedge (r'\omega) = \mathbf{u} \wedge (\mathbf{f} \wedge \mathbf{u}) = \mathbf{u}^2 . \mathbf{f} - \mathbf{u} \times \mathbf{f} . \mathbf{u} , \\ r|(r\omega . r'\omega) &= \mathbf{u}^2 . O\mathbf{uf} + \mathbf{u}^2 . \mathbf{f}|\mathbf{v} = \mathbf{u}^2 \{ O\mathbf{uf} + \mathbf{f}|\mathbf{v} \} , \\ r' \{ r|(r\omega . r'\omega) \} &= \mathbf{u}^2 \{ O|(\mathbf{fu}) + \mathbf{fv} \} \{ O\mathbf{uf} + \mathbf{f}|\mathbf{v}) = \\ & \mathbf{u}^2 \{ O\mathbf{uf}|\mathbf{fu}) . O + O\mathbf{f}|\mathbf{v} . |(\mathbf{fu}) + O\mathbf{vuf} . \mathbf{f} \} = \\ & \frac{\mathbf{u}^2}{6} \left\{ \frac{\mathbf{uf}|(\mathbf{fu})}{\Omega} \cdot O + \frac{\mathbf{f}|\mathbf{v}}{\Omega} \cdot |(\mathbf{fu}) + \frac{\mathbf{vuf}}{\Omega} \cdot \mathbf{f} \right\} , \end{aligned}$$

da cui risulta la (3), passando ai simboli $\times, \wedge$ e dividendo per la massa.

(1) $\omega = 6\Omega$; cioè se A è un *punto,* allora $A\omega = 1$.

Se la linea P *non è un'elica, allora i soli casi nei quali la retta* r *descrive una sviluppabile sono i seguenti:*

1°) *la retta* r *passa per* O *e descrive quindi un cono di vertice* O;

2°) *la retta* r *è all'infinito e in tal caso inviluppa la sezione all'infinito del cono descritto dalla retta* $\mathrm{O}\{(\mathbf{v}\wedge\mathbf{f})\wedge\mathbf{v}\}$;

3°) *la retta* r *è parallela alla normale principale in* P, *e in tal caso il punto* R *sta nel piano* $\mathrm{OP_1P_3}$;

4°) *la retta* r *sta nel piano* $\mathrm{OP_1P_3}$, *e in tal caso il punto* R *sta sulla parallela condotta da* O *alla generatrice della rettificante in* P.

Affinchè la retta r descriva una sviluppabile è necessario e sufficiente [cfr. (***)] che si abbia

$$r'r' = 0; \tag{5}$$

ma dalla seconda forma della (4), si ha

$$r'r' = 2\,\mathrm{O}(\mathbf{fv})\,\mathbf{fu} = \frac{1}{3}(\mathbf{f}\wedge\mathbf{v})\times(\mathbf{f}\wedge\mathbf{u}) = -\frac{1}{3}\mathbf{u}\times\mathbf{f}\,.\,\mathbf{v}\times\mathbf{f},$$

e quindi la condizione (5) equivale a

$$\mathbf{u}\times\mathbf{f}\,.\,\mathbf{v}\times\mathbf{f} = 0$$

che è verificata soltanto nei casi seguenti

$$\mathbf{v}=0 \quad , \quad \mathbf{u}=0 \quad , \quad \mathbf{u}\times\mathbf{f}=0 \quad , \quad \mathbf{v}\times\mathbf{f}=0$$

corrispondenti appunto ai casi 1°), 2°), 3°), 4°) del teorema.

Il 1°) caso è evidente.

Per il 2°) basta osservare che la retta all'infinito, posizione del bivettore $|\mathbf{v}$, inviluppa la sezione all'infinito del cono inviluppato dal piano $\alpha = \mathrm{O}|\mathbf{v}$ e che la caratteristica in α è appunto la retta [cfr. (***)]

$$\begin{aligned}\alpha\alpha' &= (\mathrm{O}|\mathbf{v})(\mathrm{O}\mathbf{f}\mathbf{v}) = -(\mathrm{O}\mathbf{f}\mathbf{v})(\mathrm{O}|\mathbf{v})\\ &= -\mathrm{O}\mathbf{f}|\mathbf{v}\,.\,\mathrm{O}\mathbf{v} + \mathrm{O}\mathbf{v}|\mathbf{v}\,.\,\mathrm{O}\mathbf{f}\\ &= \frac{1}{6}\mathrm{O}\{\mathbf{v}^2.\,\mathbf{f}-\mathbf{v}\times\mathbf{f}\,.\,\mathbf{v}\} = \frac{1}{6}\mathrm{O}\{(\mathbf{v}\wedge\mathbf{f})\wedge\mathbf{v}\}.\end{aligned}$$

Se $\mathbf{u}\times\mathbf{f}=0$, risulta dalla (1) che $\mathbf{u}$ è parallelo ad $\mathbf{n}$ [1]. I due vettori $\mathbf{f}, \mathbf{u}\wedge\mathbf{f}$ che compariscono nella espressione (3) di R, sono paralleli al bivettore $\mathbf{bt}$ e quindi R sta sul piano $\mathrm{OP_1P_3}$.

[1] $\mathbf{f}\times\mathbf{u} = \frac{1}{\varrho}\mathbf{b}\times\mathbf{u} - \frac{1}{\tau}\mathbf{t}\times\mathbf{u}$; ma $\mathbf{b}\times\mathbf{u}$, $\mathbf{t}\times\mathbf{u}$ sono costanti, ϱ/τ non è, per ipotesi, costante, e quindi $\mathbf{f}\times\mathbf{u}=0$ solo quando $\mathbf{b}\times\mathbf{u}=0$ e $\mathbf{t}\times\mathbf{u}=0$ cioè $\mathbf{u}$ è parallelo a $\mathbf{b}\wedge\mathbf{t}=\mathbf{n}$.

Se $\mathbf{v} \times \mathbf{f} = 0$, allora $\mathbf{v}$ è parallelo ad $\mathbf{n}$, e poichè $\mathbf{u}$ è normale a $\mathbf{v}$, risulta che $\mathbf{u}$, come $|\mathbf{v}$, è parallelo al bivettore $\mathbf{bt}$, cioè r sta nel piano OP_1P_3. Dalla (3) risulta subito che R sta sulla retta $O\mathbf{f}$.

Nel caso che la linea P sia un'*elica*, la sua rettificante è un cilindro, e quindi $\mathbf{f}$ è parallelo ad un vettore costante $\mathbf{k}$. Segue che i casi 3°) e 4°) si accrescono di tutte le rette r per le quali si ha $\mathbf{u} = \mathbf{k} \wedge \mathbf{a}$, oppure $\mathbf{v} = \mathbf{k} \wedge \mathbf{a}$ con $\mathbf{u} \times \mathbf{k} \wedge \mathbf{a} = 0$, essendo $\mathbf{a}$ un vettore normale a $\mathbf{k}$ invariabilmente collegato con $\mathbf{t}, \mathbf{n}, \mathbf{b}$, ma arbitrario. Si può osservare che le indicatrici sono circonferenze ecc.; inoltre esaminare i casi particolari, interessanti, $\varrho = \pm \tau$ e l'*elica circolare*.

Le traiettorie ortogonali delle generatrici della rigata r sono descritte dal punto

$$Q = O + \frac{1}{\mathbf{u}^2} \left\{ \mathbf{u} \wedge \mathbf{v} - \left(\int \mathbf{v} \times \mathbf{f}\, ds \right) \mathbf{u} \right\}$$

che dipende anche dalla costante di integrazione [1].

Dovendo essere $\mathbf{u}$ normale a $\mathbf{v}$ si può fissare un vettore $\mathbf{a}$, normale ad $\mathbf{u}$ e invariabilmente collegato con $\mathbf{t}, \mathbf{n}, \mathbf{b}$, in guisa che

$$\mathbf{v} = \mathbf{a} \wedge \mathbf{u}, \text{ o, il che equivale, porre } \mathbf{a} = \frac{\mathbf{u} \wedge \mathbf{v}}{\mathbf{u}^2};$$

essendo allora

$$r = O\mathbf{u} + |\mathbf{v} = O\mathbf{u} + \mathbf{a}\mathbf{u} = (O + \mathbf{a})\,\mathbf{u},$$

per il punto Q si ha

$$Q = O + \mathbf{a} + x\mathbf{u},$$

con x funzione di s tale che $Q' \times \mathbf{u} = 0$; ma si ha

$$\begin{aligned} Q' \times \mathbf{u} &= \{ \mathbf{f} \wedge \mathbf{a} + x'\mathbf{u} + x\mathbf{f} \wedge \mathbf{u} \} \times \mathbf{u} = \mathbf{f} \times \mathbf{a} \wedge \mathbf{u} + x'\mathbf{u}^2 \\ &= \mathbf{f} \times \mathbf{v} + x'\mathbf{u}^2 = 0, \end{aligned}$$

da cui risulta la forma di Q, perchè $\mathbf{u}^2$ è costante,

3. Avendo $\mathbf{u}$ il precedente significato ed essendo m numero reale costante, poniamo

$$M = O + \mathbf{u} \quad , \quad \alpha = O|\mathbf{u} + m\boldsymbol{\Omega}. \tag{6}$$

Il punto M e il piano posizione di α, sono invariabilmente collegati con O, P_1, P_2, P_3; il punto M descrive una linea sferica che può chiamarsi *indicatrice* del piano α; il piano α inviluppa una rigata.

[1] Dalla identità $\mathbf{v} = \mathbf{v} \times \mathbf{t} . \mathbf{t} + \mathbf{v} \times \mathbf{n} . \mathbf{n} + \mathbf{v} \times \mathbf{b} . \mathbf{b}$ si ha

$$\int \mathbf{v} \times \mathbf{f}\, ds = \int \left\{ \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{b}}{\varrho} - \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{t}}{\tau} \right\} ds = \mathbf{v} \times \mathbf{b} . \int \frac{ds}{\varrho} - \mathbf{v} \times \mathbf{t} . \int \frac{ds}{\tau},$$

e quindi Q si può esprimere mediante gli archi delle indicatrici P_1, P_3.

Il piano normale alla linea M *nel punto* M *è parallelo alla normale al piano* α (*al vettore* $\mathbf{u}$) *e alla generatrice della rettificanté in* P (*al vettore* $\mathbf{f}$). *La caratteristica, in* α, *dell'inviluppo del piano* α, *sta nel piano uscente da* O *e parallelo al piano normale in* M. *Il punto di regresso, in* α, *dell'inviluppo del piano* α *sta nella retta uscente da* O *e parallela alla binormale in* M.

Dalle (6) si ha subito

$$M' = \mathbf{f} \wedge \mathbf{u} \quad , \quad \alpha' = O|(\mathbf{f} \wedge \mathbf{u}) = O\mathbf{f}\mathbf{u}$$

che dimostrano le prime due parti del teorema, perchè la retta $\alpha\alpha'$ è la caratteristica in α e M' è la direzione della tangente in M.

Derivando ancora si ha

$$M'' = \mathbf{f}' \wedge \mathbf{u} + \mathbf{f} \wedge (\mathbf{f} \wedge \mathbf{u}) \quad , \quad \alpha'' = O\mathbf{f}'\mathbf{u} + O\mathbf{f}|(\mathbf{f}\mathbf{u}) ,$$

e quindi

$$M' \wedge M'' = \mathbf{f} \wedge \mathbf{f}' \times \mathbf{u} \,.\, \mathbf{u} + (\mathbf{f} \wedge \mathbf{u})^2 \,.\, \mathbf{f} \,.$$

$$\alpha'\alpha'' = O\mathbf{f}\mathbf{f}'\mathbf{u} \,.\, O\mathbf{u} - O\mathbf{u}\mathbf{f}|(\mathbf{f}\mathbf{u}) \,.\, O\mathbf{f}$$

$$= \frac{1}{6} O \{ \mathbf{f} \wedge \mathbf{f}' \times \mathbf{u} \,.\, \mathbf{u} + (\mathbf{f} \wedge \mathbf{u})^2 \,.\, \mathbf{f} \} ,$$

che dimostrano l'ultima parte del teorema, perchè $M' \wedge M''$ ha la direzione della binormale in M, ed essendo $\alpha\alpha'\alpha''$ il punto di regresso in α tale punto sta nella retta $\alpha'\alpha''$ [1].

4. Dalle formule precedenti risultano facilmente le proprietà che seguono.

Delle rette (r) P_2P_3, P_3P_1, P_1P_2, *soltanto* P_3P_1 *descrive una rigata sviluppabile; i punti* R *per queste rette sono*

$$(2\varrho^2 + \tau^2)\, R_1 = \varrho^2 P_2 + (\varrho^2 + \tau^2)\, P_3$$

$$(\tau - \varrho)\, R_2 = \tau P_3 - \varrho P_1$$

$$(\varrho^2 + 2\tau^2)\, R_3 = (\varrho^2 + \tau^2)\, P_1 + \tau^2 P_2 ,$$

[3] Calcolando il prodotto regressivo di $\alpha'\alpha''$ per α e dividendo per la massa, risulta facilmente che il punto di regresso in α è

$$O + \frac{m}{\mathbf{f} \wedge \mathbf{f}' \times \mathbf{u} \,.\, \mathbf{u}^2 + \mathbf{f} \times \mathbf{u} \,.\, (\mathbf{f} \wedge \mathbf{u})^2} \{ \mathbf{f} \wedge \mathbf{f}' \times \mathbf{u} \;\; \mathbf{u} + (\mathbf{f} \wedge \mathbf{u})^2 \,.\, \mathbf{f} \} \,.$$

e risulta subito (*da* 1ª *e* 3ª *sommando*) *che la retta* R_1R_3 *passa per il punto*

$$G = \frac{P_1 + P_2 + P_3}{3},$$

baricentro dei punti P_1, P_2, P_3 [1].

Le rigate descritte dalle rette P_2P_3, P_1P_2 *sono toccate dal piano* $P_1P_2P_3$ *nei punti* H_1, H_3 *tali che*

$$(2\varrho + \tau) H_1 = \varrho P_2 + (\varrho + \tau) P_3$$
$$(\varrho + 2\tau) H_3 = (\varrho + \tau) P_2 + \tau P_3,$$

e la retta H_1H_3 *passa per i punti* G, R_2.

La caratteristica nel piano $P_1P_2P_3$ *è la retta* H_1H_3, o, il che equivale, la retta GR_2, *e il punto di regresso è il baricentro di*

$$3\begin{vmatrix} \varrho & \tau \\ \varrho' & \tau' \end{vmatrix} G - 2\frac{\varrho^3 - \tau^3}{\varrho\tau} R_2 \text{ [2]}.$$

[1] Dalle stesse formule risulta pure che

$$(2\varrho^2 + \tau^2)(\varrho^2 + 2\tau^2) R_1 R_2 R_3 = \varrho\tau(\varrho^2 + \tau^2) P_1 P_2 P_3,$$

e quindi i punti R_1, R_2, R_3 non sono collineari.

La forma di seconda specie, ad invariante nullo,

$$q = \tau^2 P_2 P_3 - (\varrho^2 + \tau^2) P_3 P_1 + \varrho^2 P_1 P_2$$

sta nella retta $R_1 R_3$, ed è notevole che

$$q|q' = \tau - \varrho.$$

Per l'*involuzione* λ che lega le coppie di punti, ad es., di $P_2 P_3$ nei quali i piani tangenti sono ortogonali, si ha

$$\lambda = \begin{pmatrix} \varrho^2 P_2 + (\varrho^2 + 2\tau^2) P_3 & , & -\varrho^2 P_2 - \varrho^2 P_3 \\ P_2 & & P_3 \end{pmatrix},$$

che applicata a $P_2 - P_3$ dà, appunto, R_1.

[2] La caratteristica in $P_1 P_2 P_3$ è la posizione di

$$p = \tau P_2 P_3 - (\varrho + \tau) P_3 P_1 + \varrho P_1 P_2,$$

e si ha

$$p' = \left(\frac{\varrho + \tau}{\varrho} + \tau'\right) P_2 P_3 + \left(\frac{\varrho^2 + \tau^2}{\varrho\tau} - \varrho' - \tau'\right) P_3 P_1 + \left(\frac{\varrho + \tau}{\tau} + \varrho'\right) P_1 P_2;$$

il prodotto regressivo, nel piano $P_1 P_2 P_3$, di p per p' dà

$$(\varrho\tau' - \varrho'\tau)(P_1 + P_2 + P_3) + \frac{2(\varrho^2 + \tau^2 + \varrho\tau)}{\varrho\tau}(\tau P_3 - \varrho P_1),$$

che si pone facilmente sotto la forma precedente.

I piani OP_2P_3, OP_1P_2 *inviluppano i coni direttori* (*vertice* O) *delle rigate delle binormali e tangenti della linea* P (*generatrici* OP_3, OP_1), *e il piano* OP_3P_1 *inviluppa il cono direttore della rettificante* (*generatrice* OR_2).

Il cono direttore (*vertice* O) *della rigata delle normali principali è l'inviluppo dei piani condotti per* O *normalmente alle generatrici della rettificante della linea* P (*perchè* $O\mathbf{n}\mathbf{n}' = O|\{\mathbf{n} \wedge (\mathbf{f} \wedge \mathbf{n})\} = O|\mathbf{f}$) *e il piano tangente a tale cono lungo la retta* OP_2 *taglia la retta* P_3P_1 *nel simmetrico, rispetto al punto medio tra* P_1, P_3, *del coniugato armonico di* R_2 *rispetto a* P_1 *e* P_3.

Analisi algebrica. — *Nuova rappresentazione della sostituzione lineare binaria primitiva.* Nota di C. Cellitti, presentata dal Socio V. Volterra [1].

Noi vogliamo qui stabilire una relazione che riesce assai utile in qualche importante questione di analisi. A quest'ordine di idee mi hanno efficacemente spinto alcuni risultati già noti, che trovansi nel *Formulario matematico del Peano*, e i lavori, sulla teoria delle sostituzioni, contenuti nell'*Encyclopédie des sciences mathématiques.*

Posto

$$({}^2) = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \quad K({}^2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad , \quad N = \begin{pmatrix} D & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

dove D è un intero qualunque, io dico che *ogni arbitraria sostituzione lineare binaria primitiva*

$$S = \begin{pmatrix} p & q \\ r & s \end{pmatrix}$$

di modulo D *può sempre esprimersi mediante la formula*

$$S = H^{\mu} . K^{\nu} . H^{\xi} . K^{\omega} \dots N . K^{\rho} . H^{\sigma} ,$$

ove $\mu, \nu, \xi, \omega \dots, \varrho, \sigma$ *sono numeri interi positivi o negativi ; il prodotto*

[1] Pervenuta all'Accademia il 12 settembre 1914.

[2] Considerando la sostituzioni H e K, si scorge di leggieri che, per effettuare potenze qualsiasi di esse basta moltiplicare il secondo coefficiente di H ed il terzo coefficiente di K per l'esponente

$$H^n = \begin{pmatrix} 1 & n \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \quad K^n = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ n & 1 \end{pmatrix}.$$

che precede N *è un prodotto di un numero finito di potenze di* H *e di* K *alternate; quello che segue* N *è un prodotto di due sole potenze, una di* K, *l'altra di* H. Tale risultato potrebbe sostanzialmente dirsi incluso nelle considerazioni aritmetiche, esposte nei trattati, per la trasformazione delle funzioni ellittiche e l'irriducibilità dell'equazione modulare; ma può bene considerarsi nuovo per la singolare proprietà, non priva di interesse, che a destra di N bastano i soli fattori K^ρ, H^σ, e per il processo dimostrativo che ne daremo, assai più semplice, per quanto simile a quello che si usa per ricondurre ogni sostituzione unimodulare ad una succesione delle generatrici $\begin{pmatrix}1 & 1\\ 0 & 1\end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}$.

A titolo di premessa vogliamo intanto dimostrare che se $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ *sono quattro numeri interi primi, tra loro vincolati dalle condizioni che il determinante* $\alpha\delta - \beta\gamma$ *non sia nullo, allora può sempre determinarsi un intero* λ *tale che* $\beta + \alpha\lambda$, $\delta + \gamma\lambda$ *risultino anch'essi primi tra loro.*

Ciò si potrebbe far discendere da un ben noto teorema del Dirichlet [1], ma possiamo farcene una più facile idea col metodo assai elementare che ora daremo.

Il determinante $\alpha\delta - \beta\gamma$ abbia i divisori primi $d_1, d_2, d_3, \ldots d_n$; non è escluso che qualcuno di essi possa esser comune a β e a δ: facciamo allora una classe K_1 di numeri d_i che siano divisori comuni a β e δ, e coi rimanenti d_j facciamo una classe K_2.

Prendiamo per λ [2] il prodotto dei numeri della classe K_2; io dico che $\beta + \alpha\lambda, \delta + \gamma\lambda$ risultano primi tra di loro.

Ed invero, consideriamo l'identità

$$\alpha\delta - \beta\gamma = \alpha(\delta + \gamma\lambda) - \gamma(\beta + \alpha\lambda).$$

Ogni divisore comune a $\delta + \gamma\lambda$ e a $\beta + \alpha\lambda$ dividerà la differenza $\alpha(\delta + \gamma\lambda) - \gamma(\beta - \alpha\lambda)$, e conseguentemente il primo membro $\alpha\delta - \beta\gamma$ di

[1] *Nella progressione* $a + bk$, *ove* a *e* b *sono primi tra loro e* $k = 1, 2, 3 \ldots$ *esistono infiniti numeri primi.*

D'altra parte, poichè ogni numero primo è primo con tutti i numeri che non sono suoi multipli, appare manifesto come sia possibile di rendere $\beta + \alpha\lambda$, $\delta + \gamma\lambda$ primi tra loro, pur di scegliere λ in modo che uno di quei due binomii risulti numero primo, e l'altro non multiplo di esso.

[2] Il numero λ, altro non è che il prodotto di quei soli divisori di $\alpha\delta + \beta\gamma$ che non sono comuni a β e δ. Dal che si vede che per la formazione di λ si dovranno depennare, nella serie dei divisori $d_1, d_2, \ldots d_n$ del determinante $\alpha\delta - \beta\gamma$, quelli che dividono β e δ; quindi solo allora potrà aversi $\lambda = 1$, quando $\alpha\delta - \beta\lambda$ è solo divisibile per l'unità, o quando tutti i divisori di $\alpha\delta - \beta\gamma$ potessero coincidere con quelli di β e δ; il qual caso condurrebbe all'eguaglianza $\alpha\delta - \beta\gamma = \beta = \delta$, priva di significato. Si avrà, conchiudendo, $\lambda = 1$, quando, e solamente quando, è $\alpha\delta - \beta\gamma$ numero primo.

quella identità; ma $\alpha\delta - \beta\gamma$ ha per divisori solo i numeri delle classi K_1, K_2: dunque, se divisori comuni a $\beta + \alpha\lambda$ e a $\delta + \gamma\lambda$ vi fossero, essi dovrebbero forzatamente appartenere alle classi K_1, K_2. Se arriveremo quindi a dimostrare che nessuno dei numeri delle classi K_1, K_2 può esser divisore comune a $\beta + \alpha\lambda$ e a $\delta + \gamma\lambda$, si potrà senz'altro conchiudere che $\beta + \alpha\lambda, \delta + \gamma\lambda$ sono primi tra loro.

A tal uopo, se la classe K_1 potesse contenere dei divisori comuni a $\beta + \alpha\lambda$ e a $\delta + \gamma\lambda$, essi, essendo già per ipotesi comuni a β e a δ, dovrebbero dividere la restanti parti $\alpha\lambda, \gamma\lambda$; e non potendo dividere λ (essendo λ il prodotto dei numeri della classe K_2), dovrebbero dividere α e γ e, contro le ipotesi, esisterebbero divisori comuni ad $\alpha, \beta, \gamma, \delta$.

Analogamente, i numeri della classe K_2 essendo divisori di $\alpha\lambda, \gamma\lambda$, per poter dividere contemporaneamente $\beta + \alpha\lambda$ e $\delta + \gamma\lambda$ dovrebbero dividere β e δ; il che è eziandio assurdo, avendo posto nella K_2 i numeri che non sono divisori comuni a γ e a δ.

I numeri $\beta + \alpha\lambda, \delta + \gamma\lambda$ non potendo, quindi, ammettere per divisori in comune nessuno dei numeri delle classi K_1, K_2 risulteranno primi tra loro. Rimane così stabilita la proposizione preliminare, dianzi enunciata.

In base a questa, si dimostra facilmente la formula che è oggetto della presente Nota.

Sia

$$S = \begin{pmatrix} p & q \\ r & s \end{pmatrix}$$

un'arbitraria sostituzione lineare binaria primitiva in cui, dunque, p, q, r, s sono numeri interi primi tra loro, positivi o negativi.

Ponendo $S_1 = SH^\lambda$ e sostituendo ad S e ad H i veri valori, avremo:

$$S_1 = \begin{pmatrix} p & q + p\lambda \\ r & s + r\lambda \end{pmatrix}.$$

E scelto λ in modo che i binomii $q + p\lambda, s + r\lambda$ risultino primi tra loro (ciò che è possibile per la proposizione dianzi dimostrata), si ponga

$$q + p\lambda = q'$$
$$s + r\lambda = s';$$

allora avremo

$$S_1 = \begin{pmatrix} p & q' \\ r & s' \end{pmatrix}.$$

Distinguiamo ora due casi, secondochè il numero delle divisioni necessarie per la ricerca del m. c. d. $(= 1)$ tra q' ed s' è pari o dispari. Supponiamo sia pari.

Detto θ il quoziente [1] della divisione dei numeri q' ed s', e posto $S_2 = K^{-\theta} . S_1$, avremo, sostituendo,

$$S_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}^{-\theta} \begin{pmatrix} p & q' \\ r & s' \end{pmatrix},$$

da cui

$$S_2 = \begin{pmatrix} p & q' \\ r - p\theta & s' - q'\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p & q \\ p' & q'' \end{pmatrix},$$

ove, essendo θ il quoziente della divisione dei numeri q' ed s', sarà q'' il resto.

Detto τ il quoziente della divisione dei numeri q' e q'' e posto $S_3 = H^{-\tau} S_2$, si ha

$$S_3 = \begin{pmatrix} p - \tau p' & q' - \tau q'' \\ p' & q'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p'' & q''' \\ p' & q'' \end{pmatrix},$$

ove, essendo τ il quoziente della divisione dei numeri q', q'', sarà q''' il resto.

Sia ora ω il quoziente della divisione dei numeri q'', q''', e si ponga $S_4 = K^{-\omega} S_3$; allora avremo

$$S_4 = \begin{pmatrix} p'' & q''' \\ p' - \omega p'' & q'' - \omega q''' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p'' & q''' \\ p''' & q^{\mathrm{IV}} \end{pmatrix}.$$

Procedendo in modo analogo, i numeri q vanno sempre decrescendo, e sono i resti successivi che si incontrano nella ricerca del m. c. d. $(= 1)$ tra q' ed s'.

Se il numero delle divisioni necessarie per la ricerca del m. c. d. $(= 1)$ tra q' ed s', invece di esser pari, fosse dispari, anzichè porre $S_2 = K^{-\theta} . S_1$, s'incomincerebbe col porre $S_2 = H^{-\theta} . S_1$, e si procederebbe in modo analogo; si compendiano in uno i due casi, considerando l'unità come la potenza zero di un'arbitraria sostituzione.

È facile vedere come, in ambo i casi, il nostro procedimento conduca ad una sostituzione del tipo

$$A = \begin{pmatrix} P & 0 \\ R & 1 \end{pmatrix},$$

e risulta quindi

$$S = H^{\mu} . K^{\nu} . H^{\xi} \ldots A . H^{\sigma}.$$

Si tratta ora di far vedere che può sempre porsi

$$A = N . K^{\rho}.$$

Ed invero, posto

$$B = \begin{pmatrix} P & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

[1] Evidentemente, se q' ed s' fossero di segno contrario, il quoziente della loro divisione sarebbe $-\theta$: ed allora anzichè, porre $S_2 = K^{-\theta} . S_1$, dovrebbe porsi $S_2 = K^{\theta} . S_1$.

ed eseguito il prodotto BK^{ρ} si trova precisamente A purchè si assuma $\varrho = R$ Con ciò si viene a stabilire l'eguaglianza

$$S = H^{\mu} . K^{\nu} . H^{\xi} \ldots B . K^{\rho} . H^{\sigma} .$$

Il modulo del secondo membro dipende dalla sola sostituzione B, essendo le altre unimodulari; ma il modulo di S lo abbiamo supposto D: quindi, basta fare $P = D$ per cadere nella formula che volevamo stabilire.

Diamo, ora, un *esempio numerico* di quanto abbiamo suesposto.

Sia

$$S = \begin{pmatrix} 12 & 16 \\ 8 & 80 \end{pmatrix} .$$

Dividendo i coefficienti 12, 16, 8, 80 per il loro m. c. d. (ciò che è lecito di fare), la S diventa:

$$S = \begin{pmatrix} 3 & 4 \\ 2 & 20 \end{pmatrix} ,$$

ove, 3, 4, 2, 20 sono primi tra di loro.

Ponendo $S_1 = SH^{\lambda}$, avremo:

$$S_1 = \begin{pmatrix} 3 & 4 \\ 2 & 20 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}^{\lambda} = \begin{pmatrix} 3 & 4 + 3\lambda \\ 2 & 20 + 2\lambda \end{pmatrix} .$$

Si vede che per $\lambda = 1$ i binomî $4 + 3\lambda$, $20 + 2\lambda$ risultano primi tra loro, ed S_1 diventa

$$S_1 = \begin{pmatrix} 3 & 7 \\ 2 & 22 \end{pmatrix} .$$

Poichè il numero delle divisioni necessarie per la ricerca del m. c. d. $(= 1)$ tra 22 e 7 è pari, s'incomincerà col porre $S_2 = K^{-3} S_1$, ove 3 è il quoziente di 22 per 7; così avremo:

$$S_2 = \begin{pmatrix} 3 & 7 \\ -7 & 1 \end{pmatrix} .$$

Essendo 7 il quoziente di 7 per 1, porremo $S_3 = H^{-9} S_2$; ovvero, sostituendo,

$$S_3 = \begin{pmatrix} 52 & 0 \\ -7 & 1 \end{pmatrix} .$$

Posto ora

$$N = \begin{pmatrix} 52 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} ,$$

ed eseguito il prodotto $N . K^{\rho}$, avremo la sostituzione

$$\begin{pmatrix} 52 & 0 \\ \rho & 1 \end{pmatrix},$$

da cui si vede che basta assumere $\rho = -7$ per avere la S_2; quindi possiamo scrivere

$$S_3 = \begin{pmatrix} 52 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}^{-7}.$$

E ricordando che $H^0 = 1$. avremo infine

$$\begin{pmatrix} 3 & 4 \\ 2 & 20 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}^{0} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}^{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}^{7} \begin{pmatrix} 52 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}^{-7} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}^{-} .$$

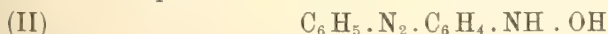
come è facile di verificare.

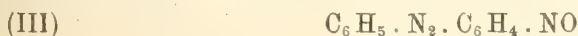
Chimica. — *Sopra un nuovo poliazobenzolo* [1]. Nota del dott. Bruno Valori, presentata dal Socio A. Angeli [2].

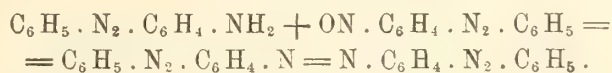
È noto come Caro, per ossidazione di anilina sia pervenuto, attraverso alla fenilidrossilammina, al nitrosobenzolo. Analogamente il p. amidoazobenzolo

(I) $$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . NH_2$$

ossidato in soluzione acetica con peridrol, passa probabilmente in una prima fase nel composto

(II) $$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . NH . OH$$

e successivamente quindi nel derivato

(III) $$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . NO$$

Quest'ultimo (III) reagisce immediatamente col p. amidoazobenzolo (I) ancora inalterato per dare

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . NH_2 + ON . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5 =$$
$$= C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5 .$$

ed è questo poliazobenzolo con tre gruppi N_2, fino ad ora non conosciuto, il prodotto principale che si ottiene ossidando con peridrol la soluzione ace-

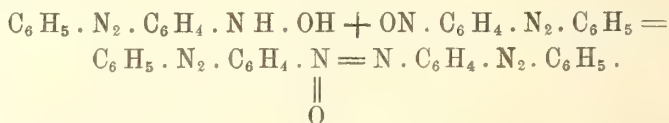
[1] Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica e Farmacia del R. Istituto di Studî superiori di Firenze.

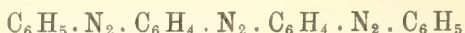
[2] Pervenuta all'Accademia il 3 settembre 1914.

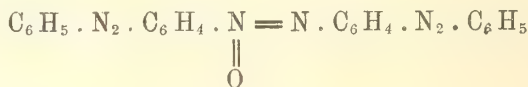
tica del composto di partenza, e si presenta sotto forma di squamette rosso-dorate che fondono a 229°. Accanto a questo, si forma in piccola quantità il prodotto già noto [1]:

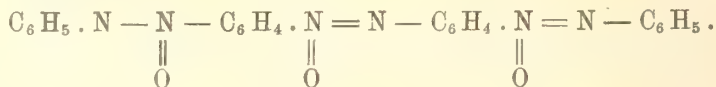
$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2O . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5$$

che fonde a 215°. Infatti, oltre la reazione principale già indicata fra (I) e (III), ve n'è possibile un'altra fra (II) e (III) che porta necessariamente alla formazione di questo prodotto:

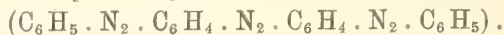
$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . NH . OH + ON . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5 = \\ \quad C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5 . \end{array}$$

Tanto il composto da me ottenuto:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5$$

quanto il prodotto già noto:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5$$

disciolti ancora in acido acetico ed ossidati ulteriormente con peridrol, forniscono un composto già noto [2] che fonde a 230° ed al quale spetta la probabile struttura

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} - N - C_6H_4 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N - C_6H_4 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N - C_6H_5 .$$

L'aspetto fisico e l'identico punto di fusione dei composti da me avuti con quello già noto, oltrechè l'egual punto di fusione della mescolanza, ne mostrano l'identità, e ciò porta ancora una conferma alla costituzione del nuovo poliazocomposto ottenuto per ossidazione dell'amidoazobenzolo.

Parte sperimentale.

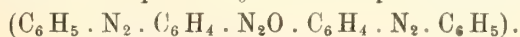
1. *Azione dell'acqua ossigenata sull'amido azobenzolo.*
$(C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5)$.

Gr. 5 di para-amidoazobenzolo si sciolgono a caldo in 25 cc. di acido acetico al 99 %. A tale soluzione, raffreddata, viene aggiunta la quantità calcolata, necessaria per l'ossidazione del composto al poliazoderivato con

[1] Questi Rendiconti, vol. XXII, 1° sem., pag. 844.
[2] Questi Rendiconti, vol. XXII, 1° sem., pag. 359.

tre gruppi N_2, di peridrol Merck, e cioè gr. 3. Dopo ventiquattro ore si raccoglie il composto formatosi che, purificato più volte da benzolo, cristallizza in squamette rosso-dorate, che fondono a 229°.

Gr. 0,0612 di sostanza dettero a 14°.3 e 767 mm., cc. 11.1 di N.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{24}H_{18}N_6$.
N	21,74	21,54

2. *Azione dell'acqua ossigenata sul p. amidoazobenzolo.*
$(C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2O . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5)$.

Gr. 5 di para-amidoazobenzolo sciolti a caldo in 25 cc. di acido acetico concentrato vengono addizionati, dopo raffreddamento della soluzione, con eccesso di peridrol: cc. 5 circa. Il composto che si separa nei due o tre giorni seguenti, si purifica da benzolo: cristallini gialli che fondono a 215°.

Gr. 0,1330 di sostanza dettero, a 13°,5 e 760 mm., cc. 23,4 di N.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{24}H_{18}N_6O$.
N	20,96	20,69

Si perviene ad avere tale prodotto più facilmente puro, aggiungendo alla soluzione acetica del composto di partenza, la quantità calcolata di peridrol e raccogliendo il derivato che si separa dopo tre o quattro giorni.

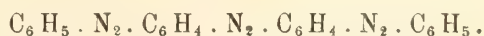
3. *Formazione del* $C_6H_5 . ON_2 . C_6H_4 . N_2O . C_6H_4 . N_2O . C_6H_5$.

Gr. 0,2 del composto $C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2O . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5$ disciolti a caldo in 2 cc. di acido acetico al 99 % si addizionano con cc. 5 di peridrol e si tengono a bagnomaria per 24 ore durante le quali il liquido assume un color giallo, e per raffreddamento si separano bellissimi prismetti giallo-dorati che fondono a 230°, con intorbidamento. Tale prodotto si purifica da benzina di petrolio.

Gr. 0,0671 di sostanza dettero, a 13°.5 e 739 mm., cc. 11.2 di N.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{24}H_{18}N_6O_3$.
N	19,34	19,18

A tale identico prodotto si arriva operando nelle stesse condizioni, sul

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5 .$$

Chimica. — *Nuove ricerche sopra gli eteri alchilici di alcune ossime* [1]. Nota II del dott. Luigi Alessandri, presentata dal Socio A. Angeli [2].

I. – Parte sperimentale.

Azione dello joduro di benzile sul sal d'argento della benzofenonossima.

Etere O-benzilico della benzofenonossima. — Il sale d'argento venne preparato per doppia mutua decomposizione del sale sodico della benzofenonossima con nitrato d'argento, secondo le indicazioni di A. Angeli e L. Alessandri [3]. Spremuto bene alla pompa, esso venne senz'altro sospeso in alcool assoluto: allora, agitando in ghiaccio, aggiunsi a poco a poco il peso equimolecolare di ioduro di benzile [4], lasciai alquanto a sè in ghiaccio agitando di tanto in tanto, ed infine tolsi la boccia dal ghiaccio e lentamente, a grado a grado, la riscaldai fino a far bollire a ricadere. Intanto il sale d'argento aveva mutato a poco a poco di colore passando al giallognolo, ed infine da polveroso si trasformò in cristallino e l'alcool divenne limpido: allora filtrai a caldo alla pompa e lavai con alcool bollente lo joduro d'argento.

Concentrando assai l'alcool filtrato, si separò un olio che, per sfregamento, cristallizzò in gran parte; ma i cristalli così ottenuti vennero riconosciuti costituiti da benzofenonossima per il punto di fusione ed i prodotti d'idrolisi. L'olio spremuto da essi dette altri cristalli, che purificati da etere di petrolio fusero a 57°-58°. Evaporai completamente le acque madri alcooliche ed il residuo oleoso, al contatto d'un cristallino p. f. 57°-58°, cristallizzò in massa. Questo prodotto greggio, assai impuro, venne ripreso più volte con etere di petrolio, che lasciò indietro un'altra porzione di benzofenonossima, identificata nel solito modo: evaporando il solvente, l'olio residuo dette una massa cristallina assai più pura. I cristalli vennero asciugati su piastra porosa e purificati da etere di petrolio sino a che il punto di fusione si mantenne costante a 58°: sono prismatici o aghiformi, ben sviluppati, incolori. Per l'analisi vennero seccati su acido solforico nel vuoto.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di Studî superiori di Firenze.

[2] Pervenuta all'Accademia il 12 agosto 1914.

[3] Questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., pag. 739.

[4] Ho trovato che il cloruro di benzile non si presta bene per queste eterificazioni, specialmente col sale d'argento, perchè molto meno pronto a reagire.

Gr. 0,2060 di sostanza dettero cc. 8,6 di azoto a 11°,5 e 767 mm.; in cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{17}NO$
N	5,05	4,87

Idrolisi della sostanza (p. f. 58°) *e riconoscimento qualitativo dell'α-benzilidrossilammina risultante.* — Con la piccola quantità di sostanza disponibile vennero fatte diverse esperienze di idrolisi.

La sostanza veniva bollita a lungo (fino ad un'ora e mezza) con soluzioni acquoso-alcoolica od alcoolica, concentratissime, di acido cloridrico, ma essa rimaneva in gran parte inalterata. Infatti, evaporando il liquido in capsula prima a bagnomaria, poi nel vuoto su acido solforico e calce, ottenni una massa cristallina, che odorava di benzofenone e venne ripresa con etere: questo sciolse il benzofenone e la sostanza inalterata, ma questa sola, essendo in gran prevalenza, fu potuta ottenere allo stato cristallino ed essere perfettamente identificata. L'etere lasciò indietro delle scagliette madreperlacee, che in tubetto a punto di fusione sublimano, senza fondere, da 200° a 250°. Si sciolgono bene in acqua, e la soluzione, resa alcalina, non riduce il liquore del Fehling [1].

La piccola quantità di tali scagliette ottenuta venne sciolta in pochissima acqua e, dopo aver reso alcalino il liquido, estratta con benzolo: la soluzione benzolica venne seccata con cloruro di calcio; poi, evaporato il benzolo, l'olio residuo fu ripreso con etere e bollito qualche tempo con lieve eccesso di cloruro di benzoile in presenza di carbonato potassico secco; evaporando poi l'etere e riprendendo con acqua, carbonato sodico e quindi con un po' di soda caustica, rimase indisciolto un prodotto, che, purificato da ligroina ha p. f. 70° circa. La soluzione madre alcalina, saturata con anidride carbonica, dette una sostanza p. f. 103°. I caratteri di questi prodotti (p. f. 70° circa e 103°) corrispondevano bene a quelli rispettivamente del di- e del mono-benzoilderivato dell'α-benzilidrossilammina [2].

Una determinazione quantitativa di un derivato caratteristico di questa idrossilammina venne eseguita sul prodotto dall'idrolisi dell'identico O-benziletere (p. f. 58°) ottenuto dal sale sodico della benzofenonossima: ad ogni modo i resultati sopra esposti non lasciano alcun dubbio sull'identità della benzilidrossilammina formatasi nell'idrolisi.

Azione dello joduro di benzile sul sale sodico della benzofenonossima.

Eteri benzilici della benzofenonossima. — Gr. 7 di benzofenonossima vennero uniti a 20 cc. d'alcool assoluto, nel quale avevo sciolto gr. 0,81 di

[1] Janny, Berl. Berichte, *16*, pag. 175.
[2] Cfr. E. Beckmann, Berl. Berichte, *26* (1893), pag. 2633.

sodio. Raffreddai bene con acqua corrente e poi aggiunsi alla soluzione limpida gr. 7,7 di joduro benzilico: agitando, esso si sciolse e dopo qualche istante la soluzione si intorbidò per separazione d'un olio: nello stesso tempo si svolgeva notevole calore; lasciai infine a sè a temperatura ordinaria, collegando la boccia ad un refrigerante munito di tubo a potassa.

Il giorno seguente l'olio si era raccolto in uno strato sul fondo del recipiente, ed il liquido alcoolico reagiva quasi neutro al tornasole: dopo qualche minuto d'ebollizione la reazione divenne acida nettamente. Cacciai per distillazione la maggior parte dell'alcool, aggiunsi un lieve eccesso di potassa alcoolica e quindi forte eccesso d'acqua. L'olio separatosi, presto solidificò, e la massa cristallina venne asciugata alla pompa, lavata con acqua e seccata nel vuoto; il liquido filtrato dette per acidificazione una piccolissima quantità di sostanza p. f. 141°, che venne riconosciuta per benzofenonossima.

La massa cristallina seccata venne ripresa più volte a caldo con una non gran quantità di etere di petrolio, lasciando ogni volta raffreddare e decantando la soluzione dai cristalli indisciolti: questi vennero infine spremuti alla pompa, lavati con etere di petrolio e seccati: così greggi, pesavano 2 gr. circa; purificati, come verrà esposto in seguito, fusero a 119°.

Etere O-benzilico della benzofenonossima. — L'etere di petrolio decantato, unito a quello di lavaggio, per forte concentrazione dette cristalli, che, purificati prima da pochissimo etere solforico e poi più volte da etere di petrolio, fusero infine costantemente a 58°: sono aghi o prismi allungati, incolori; per l'analisi vennero seccati nel vuoto su acido solforico.

Gr. 0 2102 di sostanza dettero cc. 9 di azoto a 11° e 764 mm.; in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{17}NO$
N	5,17	4,87

La sostanza analizzata, esposta per molte ore alla luce solare diretta (nel mese di luglio) in bevutina chiusa con sughero, non si alterò sensibilmente: fondeva infatti ancora a 58°.

Idrolisi della sostanza (p. f. 58°) *e identificazione dell'α-benzilidrossilammina risultante.* — In una prima esperienza il prodotto, bollito a ricadere con dieci volte il suo peso di soluzione etilalcoolica concentratissima, fumante, di acido cloridrico durante mezz'ora, dette un liquido, che per raffreddamento si rapprendeva in una pappa cristallina (di scaglie incolore).

Seccai nel vuoto su acido solforico e calce, ed ottenni un miscuglio, che trovai costituito da prodotto p. f. 58° inalterato, da cloridrato di α-benzilidrossilammina e da benzofenone. In una seconda esperienza una quantità di poco maggiore dello stesso prodotto (p. f. 58°), bollita durante un'ora e mezza con l'acido cloridrico alcoolico nella stessa proporzione, fornì gli stessi pro-

dotti, e cioè: sostanza inalterata, benzofenone e circa lo stesso peso, che la volta antecedente, di cloridrato di α-benzilidrossilammina, ed inoltre anche un po' di cloridrato di idrossilammina, risultante dall'idrolisi della benzil-idrossilammina [1].

Le masse cristalline greggie, seccate come ho detto sopra, vennero riprese insieme con etere solforico, spremute alla pompa e lavate con altro etere: rimasero così sul filtro scaglie argentee incolore del cloridrato dell'α-benzilidrossilammina in quantità totale di gr. 1,26 (da gr. 5,5 di prodotto di partenza). Tali scaglie, riscaldate in tubetto a punto di fusione, sublimano, senza fondere, da 200° a 250°; rendendo alcalina la loro soluzione acquosa, essa si intorbida per separazione d'un olio, e, aggiungendo liquore del Fehling, non si ha riduzione alcuna.

Allo scopo di identificare l'α-benzilidrossilammina, il cloridrato venne bagnato con acqua e, aggiunto alcali caustico in lieve eccesso, la mescolanza fu estratta con etere. La soluzione eterea, seccata bene con carbonato potassico secco, venne secondo le indicazioni di E. Beckmann [2], addizionata col peso corrispondente a mezza molecola di cloruro di benzoile: il cloridrato della benzilidrossilammina, che in tal modo precipitò, venne separato dopo qualche tempo per filtrazione. Dal filtrato venne cacciato l'etere, ed il residuo fu ripreso con soluzione di carbonato sodico sino a che divenne una polvere cristallina: questa raccolta su filtro, lavata con acqua e seccata venne cristallizzata prima da alcool, poi, per l'analisi, da etere solforico. La sostanza si presenta in prismi e scaglie, romboidali, brillanti, p. f. 103°-104°, che per le loro proprietà e i dati analitici seguenti, si dimostrarono costituiti dal caratteristico monobenzoilderivato dell'α-benzilidrossilammina, descritto da Beckmann.

Gr. 0,1968 di sostanza dettero cc. 10,5 di azoto a 8° e 757 mm.; in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}NO_2$
N	6,45	6,16

Gli altri prodotti ottenuti dall'idrolisi vennero riconosciuti evaporando l'etere con cui avevo ripreso la massa cristallina greggia, e purificando il residuo con etere di petrolio: ottenni così cristalli con i caratteri della sostanza di partenza, che fondevano a 58° anche in mescolanza col prodotto stesso di partenza, e dalle loro acque madri altri cristalli con i caratteri del benzofenone e col p. f. 48°, anche in mescolanza con benzofenone puro.

Etere N-benzilico della benzofenonossima. — Il residuo rimasto indisciolto, riprendendo con etere di petrolio il prodotto greggio dall'eterifica-

[1] Cfr. in proposito: E. Beckmann, Berl. Ber., *22*, pag. 515.

[2] Berl. Ber., *26* (1893), pag. 2633; cfr. anche Annalen, *310* (1899), pag. 24.

zione, venne purificato cristallizzandolo più volte da etere solforico: è formato di un'unica sostanza che si presenta in prismi corti, schiacciati o tabulari, brillanti, incolori, p. f. 119°, che per l'analisi furono seccati nel vuoto su acido solforico.

Gr. 0,2144 di sostanza dettero cc. 9 di azoto a 10° e 761 mm.; in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{17}NO$
N	5,07	4,87

La sostanza analizzata, esposta alla luce solare diretta (nel mese di luglio) in bevutina chiusa con sughero, già dopo alcune ore si trasforma in un olio giallognolo, sviluppando odore di mandorle amare ed ammoniacale.

Idrolisi della sostanza (p. f. 119°) *e identificazione della β-benzilidrossilammina risultante.* — Gr. 1 di prodotto vennero bolliti a ricadere per $^1/_2$ ora circa con gr. 10 dell'acido cloridrico alcoolico impiegato nell'idrolisi precedente. Dopo raffreddamento e diluizione con lieve eccesso di acqua, la quale determinò la separazione d'un olio, che appena toccato con un cristallino di benzofenone, si rapprese in cristalli, separati questi per filtrazione, estrassi una volta il liquido con etere per toglierne tutto il chetone. Resi neutra mediante bicarbonato sodico la soluzione acquosa separata dall'etere, e la sbattei con gr. 0,35 di benzaldeide, lasciandola poi per qualche tempo a sè. Evaporate le ultime traccie di etere che si erano ulteriormente separate insieme col prodotto, questo divenne cristallino e fu spremuto alla pompa, lavato con acqua e ben asciugato. Sciolto in ligroina bollente, per raffreddamento si separava come un feltro di aghi lunghi, sottilissimi, incolori: purificati dal medesimo solvente, fusero infine a 82°-83°, mostrandosi identici al prodotto già conosciuto e descritto [1], che possiede la struttura di etere N-benzilico della benzaldossima. Per l'analisi vennero seccati nell'oscurità, tenendoli per lungo tempo nel vuoto su acido solforico.

Gr. 0,1686 di sostanza dettero cc. 9,7 di azoto a 7°.5 e 754 mm.; in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}NO$
N	6,94	6,63

La formazione di questo derivato caratteristico della β-benzilidrossilammina prova la presenza di essa nel liquido acido primitivo, del quale avevo già constatato il forte potere riducente, a freddo, sul liquore del Fehling. Quanto al prodotto separatosi nel diluire con acqua lo stesso liquido acido primitivo, trovai che, purificato da etere di petrolio, aveva p. f. 48°,

[1] E. Bamberger e B. Szolayski, Berl. Ber., *33* (1900), pag. 3200.

ed alla medesima temperatura fondeva senza rammollire, anche mescolato con benzofenone, del quale possedeva tutti i caratteri. L'ottimo rendimento con cui l'ottenni, mostrò che il prodotto di partenza si idrolizza con gran facilità e prontezza, a differenza di quanto avviene per l'etere O-benzilico (p. f. 58°), che, come ho detto, dal simile trattamento si riottiene in buona parte inalterato. In accordo con le disuguali stabilità alla luce ed agli acidi, sopra notate, sta il comportamento dei due eteri benzilici col permanganato potassico (reaz. di Baeyer), giacchè l'etere N-benzilico (p. f. 119°), a pari condizioni, è meno stabile rispetto a tale ossidante che non l'etere O-benzilico (p. f. 58°).

Etere N-benzidrilico della benzaldossima.

La β-benzidrilidrossilammina da me preparata secondo le indicazioni di Platner [1], fondeva a 77°: era dunque assai pura, giacchè l'autore nominato assegna ad essa il p. f. 78°.

Pesi equimolecolari di essa e di benzaldeide, mescolati senz'altro, dapprima si impastarono; poi, mentre si sviluppava calore, si rappresero in una massa cristallina: la scaldai qualche momento a b. m. per completar la reazione, ed infine la sciolsi in alcool bollente. Per raffreddamento si separarono aghi lunghi, incolori, rifrangenti, che vennero ancora purificati dal solvente stesso e, mantenendosi infine il loro punto di fusione costante a 159°, vennero seccati per l'analisi nel vuoto su acido solforico, all'oscuro.

Gr. 0,2054 di sostanza dettero cc. 9 di azoto a 19°.4 e 742 mm.; in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{17}NO$
N	4,99	4,87

Questa sostanza venne quindi confrontata col prodotto dell'ossidazione, con ossido giallo di mercurio, della benzidrilbenzilidrossilammina [2]: ricristallizzato anche esso da alcool, si presentò pure in aghi lunghi, incolori, rifrangenti (p. f. 159°); anche mescolati con la sostanza, da me ottenuta per condensazione, fondevano alla medesima temperatura, senza rammollire. I due prodotti si mostrarono identici anche in tutte le altre loro proprietà: noto qui che piccoli campioni di ambedue, esposti in recipienti di vetro chiusi con sughero alla luce solare diretta nel mese di giugno, lentamente ingiallirono resinificandosi in parte e svolgendo odore di mandorle amare e di isonitrile.

[1] Annalen, *278*, pag. 364.

[2] A. Angeli, L. Alessandri e M. Aiazzi-Mancini, Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 1° sem., pag. 554.

Chimica vegetale. — *Sulla formazione dell'acido cianidrico nella germinazione dei semi* [1]. Nota III di CIRO RAVENNA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN [2].

Nelle due precedenti Note sopra questo argomento [3], vennero descritte alcune esperienze eseguite allo scopo di studiare il modo di formazione dell'acido cianidrico nei semi germinanti.

È stato dimostrato, segnatamente dalle esperienze di Jorissen [4], poi da quelle di Soave [5] e dalle mie, che, facendo germinare i semi di piante cianogene in mezzo privo di composti azotati, si origina acido cianidrico. In certi semi di piante cianogene, come quelli di sorgo, lino e nelle mandorle dolci, che allo stato di vita latente non contengono acido cianidrico, questo non tarda a comparire all'inizio del processo germinativo; in altri, come le mandorle amare, che contengono il principio, anche in quiescenza si può osservare un notevole aumento.

Colle esperienze sui semi di sorgo e di lino, descritte nelle Note precedenti, avevo potuto osservare: 1) che i semi germinanti alla luce hanno un contenuto notevolmente maggiore in acido cianidrico che non quelli germinanti al buio; 2) che nei semi di sorgo germinanti tanto alla luce quanto al buio, l'acido cianidrico aumenta col progredire del periodo germinativo sino ad un certo limite: oltrepassato il quale, si ha una progressiva diminuzione; 3) che nei semi di sorgo germinanti alla luce in atmosfera priva di anidride carbonica il contenuto in acido cianidrico era minore che non in quelli germinati in atmosfera normale; 4) che i semi di lino, in condizioni analoghe, cioè con o senza anidride carbonica, non diedero differenze così marcate, ma le piantine germinanti al buio, in presenza di glucosio, mostrarono un contenuto in acido cianidrico alquanto superiore (all'infuori di una prova alla fine del periodo germinativo) di quelle eziolate sviluppatesi in mezzo privo di glucosio.

Inoltre ho osservato, con un'altra serie di esperienze, che la presenza di un sale ammonico nel mezzo, determina sempre aumenti, e in taluni

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

[2] Pervenuta all'Accademia il 16 agosto 1914.

[3] C. Ravenna e M. Zamorani, questi Rendiconti, XIX, *2*, 356 (1910); C. Ravenna e C. Vecchi, ibid., XX, 2, 491 (1911).

[4] Berichte chem. Ges., XVII (ref.) 485 (1884).

[5] Nuovo giornale botanico italiano (nuova serie) VI, *2*, 219 (1899). Le stazioni sperimentali agrarie italiane, XXXIX, 428 (1906).

casi notevoli, nell'acido cianidrico dei semi germinanti sia di lino sia di sorgo. Infine mi risultò che nei semi di sorgo l'acido cianidrico non è presente nei primissimi stadii della germinazione, ma si forma soltanto dopo qualche tempo. Nei primissimi stadii, prima cioè della formazione dell'acido prussico, si trova invece presente l'ammoniaca.

La supposizione che considerava l'acido cianidrico dei semi germinanti come un prodotto diretto della demolizione delle sostanze proteiche di riserva, era in opposizione coll'ipotesi di Treub riguardante il meccanismo di formazione e la funzione dell'acido cianidrico nelle foglie delle piante adulte. Secondo tale ipotesi, avvalorata da molti fatti sperimentali, la formazione avverrebbe per sintesi diretta dagli idrati di carbonio e dai composti azotati inorganici; ed il significato dell'acido cianidrico sarebbe quello di rappresentare la sostanza organica più semplice che si origina nella formazione delle sostanze proteiche.

Considerando nel loro insieme i fatti da me osservati e precedentemente riassunti, mi parve di vedere in essi un'analogia con quanto fu osservato da Treub [1] sperimentando sulle foglie *Phaseolus lunatus* e da me [2] sulle foglie di sorgo. Infatti, poichè nei semi germinanti al buio si trovò minor quantità di acido cianidrico che non in quelli germinanti alla luce; poichè nei semi di sorgo germinati alla luce, in assenza di anidride carbonica, si trovò minor quantità di acido cianidrico che non in quelli germinati in atmosfera normale; poichè infine nei semi di lino germinati al buio, senza glucosio, si trovò minor quantità di acido cianidrico che non in quelli col glucosio, io ho supposto che gli idrati di carbonio, sia che provengano dalla funzione clorofilliana sia che vengano somministrati artificialmente, abbiano un ufficio importante nella formazione dell'acido cianidrico. D'altra parte, siccome i sali ammonici fanno aumentare il principio, e l'ammoniaca è presente nei semi germinanti di sorgo prima della comparsa dell'acido cianidrico, ho formulato l'ipotesi che esso abbia origine, anche nei semi germinanti, per sintesi dagli idrati di carbonio e dai composti inorganici azotati rappresentati qui dall'ammoniaca; e che l'acido cianidrico, poichè alla fine diminuisce col progredire del periodo germinativo, possa considerarsi, anzichè un prodotto diretto di demolizione delle sostanze proteiche, come il più semplice termine organico della loro rigenerazione.

Una tale interpretazione, pure rimanendo nel campo ipotetico, non si trova in contraddizione coi fatti, mentre è in buon accordo coll'ipotesi di Treub sul meccanismo della cianogenesi e sulla funzione dell'acido prussico in generale.

In una delle Note precedenti fu detto che alla regola secondo la quale durante la germinazione dei semi di piante cianogene prende origine dell'acido

[1] Annales du Jardin botanique de Beritenzorg (2ª serie), IV, 86 (1904)

[2] C. Ravenna e A. Peli, Gazzetta chimica italiana, XXXVII, 2, 586 (1907).

cianidrico, farebbero finora eccezione, come risultò dalle esperienze di Guignard [1], i semi di *Phaseolus lunatus*. Poichè potei avere a mia disposizione una piccola quantità di tali semi fornitimi gentilmente dal Museo commerciale di Trieste, ho creduto interessante di eseguire sopra di essi alcune prove per vedere se l'eccezione segnalata da Guignard fosse un fatto costante o, non piuttosto, dipendente dalla varietà dei semi o dalle differenti condizioni di esperienza.

Inoltre, a conferma di quanto avevo già osservato per i semi di sorgo, ho voluto ripetere alcune delle esperienze già fatte, segnatamente per confrontare con altri metodi, i metodi di analisi da me seguìti per la determinazione dell'acido cianidrico e dell'ammoniaca.

Metodi di determinazione dell'acido cianidrico. — Il dosaggio dell'acido cianidrico nelle piante viene eseguito convenientemente mediante misure volumetriche. Si triturano, a tal fine, gli organi vegetali in esame; si lasciano in digestione con acqua affinchè l'enzima possa decomporre il glucoside cianogenetico, e si distilla la massa in corrente di vapore. Sul liquido distillato si eseguisce poi la titolazione dell'acido prussico che dalla maggior parte degli autori (Treub, Guignard, ecc.) viene effettuata colla soluzione decinormale di nitrato d'argento, colle modalità di Liebig, Denigès, ecc.

Fin dall' inizio delle mie esperienze sull'acido cianidrico ho usato, per a titolazione col nitrato d'argento, il cromato di potassio come indicatore, seguendo le norme suggerite dall'Autenrieth [2]. A a tal fine raccoglievo i distillati degli organi vegetali in un poco di latte di magnesia purissima; aggiungevo diverse goccie di cromato di potassio e titolavo colla soluzione di nitrato d'argento sino a debole colorazione rossa persistente.

Con questo procedimento, la fine della reazione si vede con nettezza. Quando si versano le prime goccie di nitrato d'argento, si forma in seno al liquido una colorazione rossa che scompare tosto. Man mano che la precipitazione del cianuro d'argento si avvicina alla fine, la colorazione rossa è un po' più persistente, ma scompare agitando il liquido dopo pochi istanti. Quando l'aggiunta di una goccia di nitrato d'argento dà la colorazione persistente per 30 secondi, la reazione è ultimata.

Questo metodo presenta, nel caso particolare dei distillati di piante, un certo vantaggio sui metodi di Liebig e di Denigès. Secondo Liebig, la titolazione col nitrato d'argento si eseguisce in presenza di potassa con formazione di cianuro doppio d'argento e potassio; ed il termine della reazione è dato dall' inalbamento del liquido per la precipitazione di cianuro d'argento determinato da un piccolo eccesso di nitrato. Col metodo Denigès (titolazione in soluzione ammoniacale in presenza di ioduro di potassio) la reazione fon-

(1) Compt. rend., CXLVII, *2*, 1023 (1908).

(2) Quantitative chemische Analyse, 1889, pag. 173.

damentale è analoga, e la fine è determinata dall'inalbamento per formazione di ioduro d'argento insolubile nell'ammoniaca.

Il vantaggio della titolazione col cromato di potassio come indicatore è dovuto al fatto che talvolta i distillati delle piante sono un poco opalescenti: e così riesce poco agevole in taluni casi, coi metodi di Liebig e di Denigès, apprezzare esattamente il termine della reazione.

D'altra parte, il metodo al cromato, confrontato coi suddetti metodi, dà risultati concordanti, come risulta da varie prove da me eseguite.

Ho preparato, a tal fine, una soluzione approssimativamente N/15 di acido cianidrico nella quale ho determinato l'acido cianidrico, per pesata allo stato di cianuro d'argento.

20 cc. della soluzione diedero gr. 0,1858 di AgCN.
In 100 cc. HCN gr. 0,187.

Nella stessa soluzione ho eseguito la determinazione coi metodi volumetrici al cromato, di Liebig e di Denigès. Ne prelevavo a tale scopo alcuni centimetri cubici che diluivo con differenti volumi di acqua. I risultati ottenuti sono esposti nel seguente specchietto:

Numero d'ordine	METODO AL CROMATO				METODO DI LIEBIG				METODO DI DENIGÈS			
	Soluz. HCN c. c.	H_2O c. c.	$AgNO_3$ $\frac{N}{10}$ c. c.	HCN trovato per 100 c. c.	Soluz. HCN c.c.	H_2O c. c.	$AgNO_3$ $\frac{N}{10}$ c. c.	HCN trovato per 100 c. c.	Soluz. HCN c.c.	H_2O c. c.	$AgNO_3$ $\frac{N}{10}$ c. c.	HCN trovato per 100 c.c.
1	2	100	1,5	0,202	3	100	1,1	0,198	3	100	1,1	0,198
2	2	200	1,5	0,202	3	200	1,1	0,198	3	200	1,1	0,198
3	3	100	2,2	0,198	3	300	1,1	0,198	3	300	1,1	0,198
4	3	200	2,2	0,198								
5	3	300	2,2	0,198								
6	10	250	7,0	0,189								

Si osserva dunque nel precedente specchietto la concordanza dei tre metodi volumetrici; i valori trovati sono un poco superiori a quelli ottenuti col metodo per pesata, in causa del piccolo eccesso di nitrato d'argento richiesto dall'indicatore. L'influenza di tale eccesso tende infatti a scomparire se si adopera una maggiore quantità di soluzione di acido cianidrico, come dimostra la prova 6 dove la percentuale di acido cianidrico trovata col metodo volumetrico al cromato è 0,189 in confronto di 0,187 trovato per pesata.

I suddetti metodi volumetrici dànno risultati altrettanto concordanti se si paragonano, anzichè sulla soluzione pura di acido cianidrico, sopra i distillati di piante cianogene. A tal fine, 100 gr. di foglie di lauroceraso vennero triturate, lasciate in digestione con acqua, e si distillò la massa in corrente di vapore sino a raccogliere esattamente 500 cc. di liquido. Se ne

prelevarono rispettivamente 25 cc. per le singole prove. I risultati ottenuti furono i seguenti:

	$AgNO_3$ N/10	HCN °/₀ gr. di foglie
Metodo al cromato	cc. 3,6	gr. 0,1944
Metodo di Liebig	" 1,8	" 0,1944
Metodo di Denigès	" 1,8	" 0,1944

Le esperienze, ripetute a diluizioni differenti, diedero risultati uguali specialmente coi metodi al cromato e di Denigès. Con quello di Liebig, la fine della reazione è talvolta meno netta.

Altri 50 gr. di foglie vennero distillati nello stesso modo fino a raccogliere 500 cc. di liquido. Sopra 50 cc. si eseguì ancora la determinazione dell'acido cianidrico coi metodi volumetrici.

I risultati furono i seguenti:

	$AgNO_3$ N/10	HCN °/₀ gr. di foglie
Metodo al cromato . . .	cc. 3,8	gr. 0 2052
Metodi di Liebig e Denigès	" 1,9	" 0 2052

Le prove di confronto riguardanti la determinazione dell'ammoniaca e le esperienze sui semi di *Phaseolus lunatus*, che fanno parte del programma enunciato in questa Nota, verranno descritte in una Nota successiv

Chimica. — *Santalolo* α *e* β [1]. Nota del dott. V. Paolini e Laura Divizia, presentata dal Corrisp. A. Peratoner [2].

Per distillazione col vapor d'acqua del legno di sandalo delle Indie Orientali, *Santalum album* L., si ricava una essenza di colore giallo-pallido che per le sue proprietà terapeutiche già da molto tempo ha trovato impiego nella medicina. Secondo le vecchie ricerche di Chapoteaut [3] l'essenza di sandalo sarebbe costituita esclusivamente da due principii uno di natura aldeidica, $C_{15}H_{24}O$, l'altro di natura alcoolica $C_{15}H_{26}O$.

Le ricerche successive di Chapman e Burgess [4], di Guerbet [5], Soden [6], F. Muller [7] mostrarono che vicino al componente principale dell'essenza di

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

[2] Pervenuta all'Accademia il 20 agosto 1914

[3] Bull. Soc. chim. II, *37* (1882), 303.

[4] Proceed. of the chem. Soc. nn. 168, 140.

[5] Compt. rend. 130 (1900), 417.

[6] Archiv. der Pharmacie, 238, pag. 359 (1900).

[7] Archiv. der Pharmacie, 238, pag. 366.

sandalo, l'alcool chiamato santalolo, vi sono anche idrocarburi sesquiterpenici e principî di natura aldeidica, fenolica, chetonica.

Il santalolo costituisce il 90 % dell'essenza di sandalo, dove si trova in gran parte libero ed in parte eterificato.

Per preparare santalolo puro si ricorre al metodo generalmente adatto per la depurazione degli alcoli terpenici, l'eterificazione con anidride ftalica: dallo ftalato acido per saponificazione si ricava l'alcool privo di composti di natura indifferenti.

In pratica si riscalda a bagno-maria a 80°, gr. 100 di essenza di sandalo con egual peso di anidride ftalica e di benzolo: l'etere acido che si forma viene disciolto in molta acqua alcalina, e la soluzione alcalina viene agitata 3 volte con etere per allontanare i componenti che non sono di natura alcoolica.

Per aggiunta di acido solforico diluito ed in eccesso al liquido alcalino, precipita l'etere ftalico acido, denso, oleoso, dal quale per saponificazione con potassa alcolica si ottiene santalolo puro. Questo alcool che rappresenta il principio attivo dell'essenza fu introdotto per la prima volta in commercio dalla Casa Schimmel e C.° di Lipsia col nome di santalolo.

Il santalolo è un liquido oleoso, denso, attivo sulla luce polarizzata; il valore di α_D oscilla da $-16°$ a $-19°$, $\delta^{15°} = 0,978$, 0,98; bolle fra 300 e 310°.

Il così detto santalolo non è un composto unico, come aveva creduto Chapoteaut, ma un miscuglio di due alcool isomeri α e β santalolo come dimostrò, per primo, Schimmel e C.° mediante accurata distillazione frazionata nel vuoto (1).

La formula $C_{15}H_{26}O$ assegnata da Chapoteaut al santalolo non è esatta; l'analisi elementare e la determinazione dell'indice di acetile del santalolo accuratamente purificato e ricavato dalla saponificazione dello ftalato acido, conducono alla composizione $C_{15}H_{24}O$ (2).

L'α santalolo ha un punto di ebollizione più basso del β santalolo, mentre il peso specifico è più elevato: l'α santalolo è debolmente destrogiro, il β santalolo è fortemente sinistrogiro

Calcolando la rifrazione molecolare dei due alcool, e dallo studio dei prodotti di ossidazione col permanganato e con l'ozono, Semmler (3) dedusse che l'α santalolo è un alcool primario, triciclico, ad un solo doppio legame, mentre il β santalolo è primario biciclico a due doppî legami.

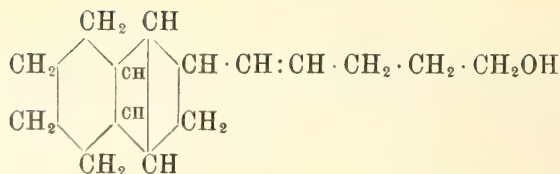
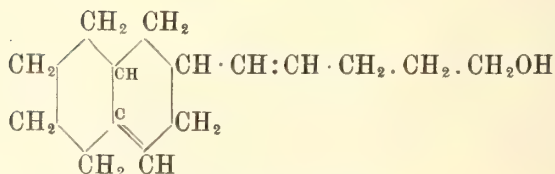
(1) Schimmel, aprile (1899), 43.

(2) Von Soden, Arch. der Pharm., 238 (1900), pag. 353.

(3) B. B., *40* (1907) 1120, 1124.

$$\begin{array}{l} \quad\ CH_2\ CH \\ CH_2\diagup\ \diagdown\ CH\ |\ \diagdown CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \\ CH_2\diagdown\ \diagup\ CH\ |\ \diagup CH_2 \\ \quad\ CH_2\ CH \end{array}$$

Santalolo triciclico

$$\begin{array}{l} \quad\ CH_2\ CH_2 \\ CH_2\diagup\ \diagdown\ CH\ \diagdown CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 . CH_2 . CH_2OH \\ CH_2\diagdown\ \diagup\ C\ \diagup CH_2 \\ \quad\ CH_2\ CH \end{array}$$

Santalolo biciclico

La separazione dei due alcool isomeri, come si ottiene con la distillazione frazionata, è tuttavia incompleta; per cui non possiamo dire fino a qual punto l'α e il β santalolo siano composti unici.

Nella seguente tabella riportiamo i valori osservati dai diversi autori.

	Santalolo α	Santalolo β
Guerbet (1)	$\alpha_D = -1°,20'$	$\alpha_D = -56°,00'$
Schimmel (2)	$+1°,13'$	$-41°,47'$
Soden (3)	$+2°,40'$	$-45°,00'$
Semmler (4)	$+1°,00'$	$-42°,00'$

Come si vede, questi numeri non sono coincidenti e la discrepanza è specialmente notevole per ciò che riguarda la deviazione ottica del β santalolo oscillante da un minimo $\alpha_D = -41°,47'$, ad un massimo $\alpha_D = -56$.

Lo ftalato acido è un denso sciroppo che non si lascia cristallizzare da nessun solvente: tuttavia una soluzione alcolica concentrata scioglie prontamente la stricnina e la soluzione limpida ben presto si rapprende in una massa cristallina che si lascia cristallizzare facilmente dai comuni solventi organici, etere acetico, ed alcool.

Sottoponendo ad una serie sistematica di frazionamenti e a ripetute cristallizzazioni frazionate il miscuglio dei due sali si ottiene solo una separazione incompleta di essi, data la grande tendenza a cristallizzare assieme.

Dal santalolo del commercio miscuglio dei due alcooli isomeri, e che in origine mostrava $\alpha_D = -19°$, col processo ricordato si arrivò ad un sale di

(1) C. r. 130, 1324.
(2) Schimmel, ottobre (1910), pag. 127.
(3) Ar. 238, 353.
(4) B. B. *43*, 2 (1893).

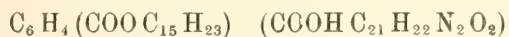
strichnina fusibile a 130°, dal quale per saponificazione con potassa alcoolica si ricava un alcool con $[\alpha]_D = -30°,00$, mentre per saponificazione del sale prodotto residuale delle ultime acque madri si isola un alcool con $[\alpha]_D = -10°,00'$.

Ma se il procedimento si applica non già al miscuglio dei due santaloli, ma ai singoli individui come si ricavano da una serie accurata di distillazioni frazionate, si arriva alla separazione completa dei due isomeri ottici.

Da un alcool sinistrogiro, e che aveva $\alpha_D = -35°,00$, si preparò l'etere acido che poi venne salificato con stricnina.

Il sale fu ripetutamente cristallizzato dall'etere acetico e dall'alcool: in questo procedimento serviva di criterio non solo il punto di fusione, ma anche il potere rotatorio specifico del sale.

Così arrivammo ad un sale fortemente sinistrogiro con $[\alpha]_D = -30°,43'$, fusibile a 134°, 135°, che nella sua composizione risponde alla formula

$$C_6H_4(COO\,C_{15}H_{23}) \quad (COOH\,C_{21}H_{22}N_2O_2)$$

e che fu considerato come sostanza unica, perchè comunque ricristallizzato non muta affatto il punto di fusione, nè il suo potere rotatorio specifico.

Per saponificazione di questo etere si doveva ottenere un β santalolo puro: difatti ricavammo un alcool con $\alpha_D = -42°,00$, valore che si accorda molto bene con quello già osservato da Schimmel e dal Semmler.

Una prova ulteriore che dimostra la separazione di un isomero ottico allo stato puro, sta nel fatto che per trattamento con anidride ftalica del β santalolo con $\alpha_D = -42°,00'$ si perviene senza formazione di prodotti secondarî direttamente allo ftalato fusibile a 134°, 135°, con lo stesso potere rotatorio, e che per saponificazione fornisce di nuovo alcool con $\alpha_D = -42°,00$.

Il β santalolo bolle a 168°, 169° H = 10 mm. $\delta^{15°} = 0,9729$

$$n_D^{19°} = 1,5092 .$$

Lo stesso procedimento abbiamo seguìto per l'α santalolo destrogiro di cui $\alpha_D = +0,30'$.

Lo ftalato acido fu convertito nel sale di stricnina che dopo ripetute cristallizzazioni frazionate dall'etere acetico e dall'alcool fonde costantemente a 155° e conserva immutato il suo potere rotatorio specifico con $[\alpha]_D = -1°,40'$. Per saponificazione dello ftalato si arriva all'alcool puro con $\alpha_D = +1°,10'$, e questo alcool è purò, perchè con anidride ftalica fornisce di nuovo il sale fusibile a 155°, con lo stesso potere rotatorio specifico.

L'α santalolo bolle a 159° H = 10 mm.; $\delta^{15°} = 0,979$ $n_D^{19°} = 1,499$.

Per la preparazione dello ftalato acido noi abbiamo fatto agire la soluzione del sale potassico del santalolo in benzina di petrolio, con la quantità stechiometrica di anidride ftalica.

Il santalolo disciolto in 4-5 volumi di benzina di petrolio reagisce molto facilmente col sodio e meglio ancora col potassio; il sale potassico è completamente solubile.

Così pure, è solubile in benzina di petrolio il prodotto della reazione fra il sale potassico del santalolo e l'anidride ftalica: dalla benzina però passa rapidamente e completamente nell'acqua leggermente alcalina.

Per aggiunta di acido solforico al liquido acquoso precipita l' etere acido che non contiene mai nè acido ftalico in eccesso, nè santalolo inalterato, come trovò Soden [1], e che per conseguenza non ha bisogno di ulteriore purificazione.

Fisiologia. — *Ricerche sperimentali sulla morfologia fisiologica dei piccoli incisivi superiori posteriori dei conigli.* Nota I del dott. A. Chiavaro, presentata dal Socio B. Grassi.

Com'è noto, il coniglio ha nell' intermascellare due incisivi, dietro ai quali ed a contatto con essi si vedono alla loro base, a fior di gengiva, altri due incisivi, più piccoli degli anteriori di circa metà e che chiameremo *piccoli incisivi superiori posteriori permanenti.*

Gl' incisivi inferiori sono solamente due.

Appena dopo la nascita del coniglio si osserva nella mascella superiore la presenza dei due incisivi permanenti anteriori, e dietro di questi sono in posto altri due piccoli incisivi, che non sono però i piccoli incisivi superiori posteriori permanenti del coniglio adulto e che L. F. Emmanuel Rousseau chiamò *incisivi superiori medî* o *temporanei.* Qualche giorno dopo la nascita spuntano altri due piccoli incisivi dietro i piccoli incisivi superiori medî o temporanei; così per qualche giorno nell' intermascellare della mascella superiore del coniglio si osservano, accoppiati a due a due dall'avanti all' indietro, sei incisivi; ma appena i terzi piccoli incisivi arrivano al loro sviluppo completo, gl' incisivi medî temporanei vengono eliminati e i terzi piccoli incisivi si addossano con la loro faccia anteriore alla base della faccia posteriore degl' incisivi anteriori, che coprono in lunghezza nella superficie che emerge dai tessuti peridentari per circa un millimetro, approfondendosi nell'osso per più di mezzo centimetro (fig. 4).

Come si sa, distalmente agl' incisivi superiori e inferiori c'è un grande spazio anodontico (diastema) [2].

I conigli adulti hanno tre premolari e tre molari nella mascella superiore, due premolari e tre molari nella inferiore. I premolari superiori e

[1] Archiv der Pharmacie, 238, pag. 261.

[2] Nei conigli comuni a tre mesi di età questo spazio misura circa 25 millimetri di lunghezza fra la faccia distale degli incisivi e la mesiale dei premolari.

inferiori sono denti permanenti, che hanno sostituito verso il diciottesimo giorno di vita altrettanti molari temporanei (Delalande 1812). I molari sono permanenti e si sviluppano quasi contemporaneamente ai premolari.

La formula dei denti permanenti dei conigli (Thompson) è la seguente:

$$\text{i.}\ \frac{2\text{-}2}{1\text{-}1},\ \text{c.}\ \frac{0\text{-}0}{0\text{-}0},\ \text{pm.}\ \frac{3\text{-}3}{2\text{-}2},\ \text{m.}\ \frac{3\text{-}3}{3\text{-}3} = \frac{16}{12} = 28.$$

È noto che i denti dei conigli sono a papilla dentaria persistente (crescita continua).

Carattere comune della funzione masticatoria nell'ordine dei roditori è il movimento dall'avanti all'indietro della mascella inferiore.

Nei roditori appartenenti al sottordine dei *Duplicidentata*, cioè in quelli delle famiglie *Leporidae* (lepri e conigli) e *Lagomydae*, la masticazione avviene con un solo e semplice movimento a ginglimo della mascella inferiore sulla superiore.

Nel sottordine dei *Simplicidentata*, caratteristica è la mobilità di ciascuna metà della mascella inferiore: al movimento di questa dall'avanti all'indietro si aggiunge un movimento masticatorio laterale di ciascuna metà della mascella inferiore sulla corrispondente metà della superiore, per l'articolazione accennata delle due metà della mascella inferiore nella regione corrispondente alla sinfisi dei *Duplicidentata*.

Parlando dei denti dei roditori, il mio carissimo Maestro prof. B. Grassi nelle sue lezioni di zoologia ed anatomia comparata, fin da quando io ero studente (1890), lamentava che nessuno avesse cercato di spiegare la funzione dei piccoli incisivi superiori posteriori dei conigli, e finora non è stato apportato da alcuno speciale contributo per riempire questa lacuna, essendosi gli autori limitati alla semplice ispezione delle parti, dalla quale hanno dedotto che questi piccoli incisivi (chiamati *Dentes incisivi minores*), come espone Gerhardt non sono certamente di una speciale utilità per l'animale. Sicchè, da Lui consigliato ed incoraggiato, intrapresi alcuni esperimenti per tentare di rischiarare questo argomento.

***

A questo scopo pensai di estrarre a un coniglio adulto i soli denti incisivi anteriori superiori e ad un altro coniglio della stessa età i soli piccoli incisivi posteriori superiori.

Il 15 febbraio, al primo coniglio di tre mesi, con una fresa dentaria da fessura, feci un taglio sul tavolato esterno dell'intermascellare in corrispondenza all'impianto di ciascun incisivo e con una tanaglia da radici superiori l'estrazione dei due incisivi fu facilissima.

Nello stesso giorno, con una fresa da fessura più sottile, al secondo coniglio feci un taglio sul tavolato interno dell'intermascellare nella regione

d'impianto di ciascun piccolo incisivo posteriore e facendo leva con un sottile taglia-smalto a scalpello fra la faccia posteriore di ciascun incisivo anteriore e la faccia anteriore del piccolo incisivo posteriore corrispondente, questo venne estratto con piccolissimo sforzo. Medicai le ferite con tintura di iodio, misi i due conigli a dieta liquida, e dopo due giorni le ferite erano rimarginate.

Per un mese e mezzo nutrii i due conigli con verdura e poi cambiai il pasto con solo pane duro ed acqua. Dopo una ventina di giorni di questo

Fig. 1. — Incisivi inferiori di un coniglio molto aumentati in lunghezza dopo 45 giorni dall'estrazione degl'incisivi anteriori superiori.

regime, le condizioni locali del primo coniglio, a cui avevo estratto gl'incisivi anteriori, sono ben dimostrate dalla figura 1, nella quale si osserva la enorme lunghezza acquistata dagli incisivi inferiori, di cui il destro, che è il più lungo, misura 20 millimetri, mentre lo stesso incisivo nell'altro coniglio è lungo appena 6 millimetri.

Il piccolo incisivo posteriore destro è stato spostato ed inclinato labialmente; il sinistro anche, ma meno. La mucosa gengivale ed il labbro sono feriti e tumefatti. Questo coniglio pesa molto meno dell'altro, che è assai ben nutrito e di cui si osservano le condizioni dentarie e peridentarie nella figura 2. In quest'altro coniglio gl'incisivi superiori ed inferiori non sono aumentati in lunghezza. La masticazione si è sempre compiuta quasi normal-

mente. Per un certo periodo di tempo la mucosa della regione dove erano stati estratti i due piccoli incisivi posteriori era tumefatta e poi lesa nella sua continuità e nel fondo di essa si vedeva scoperto il tessuto osseo, su cui battevano i margini taglienti degl' incisivi inferiori. Con mia grande sorpresa, il 15 aprile, vale a dire due mesi dopo l'estrazione, potei osservare nella linea mediana della regione dei piccoli incisivi superiori posteriori la presenza di **un nuovo piccolo incisivo posteriore superiore mediano**,

Fig. 2. — Nuovo piccolo incisivo superiore posteriore mediano, apparso dopo due mesi dall'estrazione dei due piccoli incisivi superiori posteriori permanenti.

su cui combacia il margine tagliente degli angoli mesiali dei due incisivi inferiori.

Il risultato strano ed imprevisto di questo esperimento merita ulteriori ricerche, che mi riservo di compiere.

Fisiologia vegetale. — *Ricerche sull'azione di cloruri isolati sul periodo germinativo dell'Avena sativa.* Nota del dottor F. PLATE, presentata dal Socio prof. R. PIROTTA [1].

Continuando nella serie di ricerche intrapresa intorno all'azione di elettroliti neutri isolati sul periodo germinativo dell'*Avena sativa*, ho fatto seguire alla serie dei singoli nitrati [2], di cui ho già esposto i risultati in diverse Note, quella dei cloruri, per vedere se, pur mantenendo gli stessi cationi, ma variando l'anione, i risultati sarebbero gli stessi.

Anche per lo studio dei cloruri ho seguìto l'identico metodo già adottato per i nitrati. Per tutti i cloruri adoperati furono stabilite le seguenti soluzioni normali come per i nitrati, e cioè:

$$^{N}/_{50}\ ,\ ^{N}/_{100}\ ,\ ^{N}/_{200}\ ,\ ^{N}/_{400}\ ,\ ^{N}/_{800}\ ,\ ^{N}/_{1600}\ ,\ ^{N}/_{3200}$$

Anche qui ogni serie di prove veniva ripetuta per 5 volte e controllata con piantine in acqua distillata, in acqua di fonte ed in soluzione Knop. I cloruri presi in esame sono quelli solubili del 1° gruppo del sistema periodico, e cioè:

$$LiCl\ ,\ (NH_4)Cl\ ,\ NaCl\ ,\ KCl\ ,\ CuCl_2\ ,\ RbCl\ ,\ CsCl_2\ ,\ AuCl_3 .$$

Prenderò in considerazione solo la serie alcalina, escludendo i cloruri di rame e oro, perchè hanno dato risultati decisamente negativi.

Espongo intanto la media delle diminuzioni o aumenti reali ottenuti per il peso in ciascuna concentrazione; da cui si vede come questi risultati siano alquanto diversi da quelli già ottenuti per i nitrati:

	$^{N}/_{50}$	$^{N}/_{100}$	$^{N}/_{200}$	$^{N}/_{400}$	$^{N}/_{800}$	$^{N}/_{1600}$	$^{N}/_{3200}$	Totale
KCl . . .	0.0264	0.0684	0.1082	0.1782	0.1882	0.2362	0.2864	10.920
RbCl . . .	0.0284	0.0562	0.1144	0.1522	0.1716	0.1892	0.1932	9.052
CsCl . . .	— 0.0484	— 0.0304	— 0.0076	0.0614	0.0962	0.1062	0.1254	3.028
NaCl . . .	0.1236	0.0484	0.1922	0.1484	0.1522	0.2118	0.2362	9.128
LiCl . . .	— 0.0162	— 0.0062	0.0180	0.0522	0.1182	0.1336	0.1312	4.308
$(NH_4)Cl$ . .	— 0.0394	0.0482	0.1182	0.2044	0.2296	0.2682	0.3004	11.262

Da queste medie risulta una notevolissima differenza da quelle già osservate per i nitrati. Tutti questi cloruri provocano tutti indistintamente un aumento di peso rilevante, e molto maggiore di quello osservato per i nitrati.

[1] Pervenuta all'Accademia il 5 agosto 1914.

[2] Vedi questi Rendiconti, vol. XXII, serie 5ª, 2° sem., pag. 598.

È specialmente degno di rilievo il grande aumento avuto per il cloruro di ammonio, la di cui media è superiore a quella di tutti gli altri sali alcalini, non solo: ma mentre per i nitrati, alle medesime diluizioni, vi è perdita di peso, per i cloruri segna invece l'aumento più alto.

Anche in queste serie di cloruri il peso fresco aumenta più o meno regolarmente con il diminuire delle concentrazioni, talchè le piantine trattate con il catione (NH_4) raggiungono non solo il peso maggiore, ma ancora uno stadio di sviluppo molto rigoglioso. Quindi rispetto al peso si ottiene la seguente serie progressiva, andando dalla media massima raggiunta, alla minima di ogni serie completa, e cioè:

$$(NH_4) > K > Na > Rb > Li > Cs\,,$$

mentre che per i corrispondenti nitrati si ebbe la serie seguente:

$$Rb > K > Na > Li > Cs > (NH_4)\,.$$

da cui si rileva il fatto che il gruppo (NH_4) passa dall' ultimo posto al primo, e il Rb passa al quarto, mentre gli altri elementi conservano la loro posizione.

Rispetto alle curve di accrescimento del germoglio e delle radici, si notano anche qui delle differenze notevoli in confronto ai risultati avuti coi nitrati. Infatti l'azione dei cloruri si dimostra molto più blanda dell'azione dei nitrati alle medesime concentrazioni. Per le curve di accrescimento della radice i cationi alcalini si seguono, a seconda della loro azione, nell'ordine seguente:

$$NH_4 > Na > K > Rb > Li > Cs.$$

Anzitutto è da rilevare che fino dalla soluzione N/50 si nota per i primi 4 elementi un accrescimento della radice che prosegue però più a stento in confronto alle altre soluzioni ed ai controlli. Questo fatto è tanto più degno di nota inquantochè con le soluzioni corrispondenti dei nitrati si aveva, per tutte le soluzioni alcaline N/50, completo arresto di sviluppo.

La media degli aumenti di lunghezza delle radici nelle diverse soluzioni allo scadere del 15° giorno è riassunta nel quadro seguente:

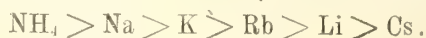
	N/50	N/100	N/200	N/400	N/800	N/1600	N/3200	Controlli: Acqua dist.	Controlli: Acqua di fonte	Controlli: Soluz. Knop
	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.
K Cl	41	47	56	74	92	101	106	92	142	116
Rb Cl . . .	18	31	47	56	62	74	78	102	106	162
Cs Cl . . .	—	—	—	—	14	26	28	94	122	134
Na Cl . . .	44	65	74	72	93	116	136	106	136	156
Li Cl . . .	—	—	—	22	34	40	57	94	142	174
$(NH_4)Cl$ . .	32	74	93	107	138	124	132	122	164	128

I cloruri di cesio e litio dànno press'a poco risultati simili a quelli avuti per i nitrati corrispondenti.

Venendo ora all'accrescimento del germoglio, esso appare dappertutto abbastanza regolare in confronto ai controlli: questa condizione si rileva meglio se prendiamo in considerazione lo sviluppo complessivo, cioè correlativo delle piantine. Intanto espongo nel seguente quadro la media degli aumenti di lunghezza dei germogli nelle diverse soluzioni:

	N/50	N/100	N/200	N/400	N/800	N/1600	N/3200	Controlli: Acqua dist.	Controlli: Acqua di fonte	Controlli: Soluz. Knop
	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.
K Cl . . .	24	29	48	54	63	83	78	66	84	76
Rb Cl . . .	6	26	34	44	58	69	74	77	82	104
Cs Cl . . .	4	6	14	14	22	40	54	69	96	98
Na Cl . . .	30	36	54	64	76	83	106	82	110	112
Li Cl . . .	8	17	18	26	33	41	56	76	94	106
$(NH_4)Cl$ . .	14	28	62	80	96	106	102	90	104	98

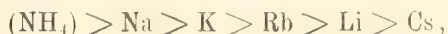
Come si vede, in tutte le soluzioni si nota un accrescimento, la di cui curva si alza più o meno in tutte le soluzioni a mano a mano che diminuisce la concentrazione. Onde nell'accrescimento dei germogli i cationi alcalini si seguono, a seconda della loro azione, nell'ordine seguente:

$$NH_4 > Na > K > Rb > Li > Cs.$$

Se poi ora passiamo a considerare i rapporti che passano fra l'accrescimento del germoglio e quello della radice, cioè lo sviluppo correlativo, vediamo come esso si presenta molto migliore che non nei nitrati. Siccome nel caso presente, delle piantine di *Avena sativa*, dalle numerosissime esperienze di controllo risulta che il migliore stato dell'organismo durante il periodo germinativo è dato da una maggiore lunghezza della radice principale di fronte al germoglio, così credetti opportuno, come ho già detto in una mia precedente Nota, di chiamare il rapporto fra i due accrescimenti *positivo* quando l'accrescimento della radice è maggiore di quello del germoglio (il caso normale), e *negativo* nel caso opposto. Ben inteso che anche qui questa distinzione ha per ora valore solo pel caso preso in esame, e che si riferisce solo al periodo germinativo della pianta. Onde credo opportuno di riassumere nel seguente quadro tali rapporti presi dalle medie degli aumenti di lunghezza rispettivamente del germoglio e dalle radici.

	N/50	N/100	N/200	N/400	N/800	N/1600	N/3200			
K Cl	17	18	8	20	29	18	23	30	58	40
Rb Cl	12	5	13	12	4	5	4	25	24	58
Cs Cl	—	—	—	— 8	17	23	30	24	26	36
Na Cl	14	29	20	8	17	23	30	24	26	44
Li Cl	—	—	—	— 11	— 1	— 1	— 1	18	48	8
$(NH_4)Cl$	18	46	31	27	42	18	30	32	60	30

Per i quattro cloruri di K , Rb , Na e (NH_4), i rapporti sono tutti positivi per tutte le concentrazioni; invece per i cloruri di Cs e Li dapper-

tutto negativi. Quindi, tenendo conto di questo sviluppo correlativo fra germoglio e radice, otterremo la serie seguente:

$$(NH_4) > Na > K > Rb > Li > Cs,$$

in cui il primo posto spetta anche qui al gruppo (NH_4).

Conclusione. — Escludendo i cloruri di rame e oro, la serie di ricerche eseguita coi cloruri dei metalli alcalini ha dato risultati notevolmente diversi da quelli già osservati per i nitrati corrispondenti. Questa diversità è dovuta essenzialmente alla presenza d'un altro anione, cioè il cloro. È notevole appunto il fatto della grande differenza di comportamento del cloruro d'ammonio, che ha dato indubbiamente risultati opposti a quelli ottenuti per il nitrato d'ammonio. È inoltre da osservare che già al 3° e 4° giorno dall'immersione si nota una incipiente decolorazione dell'apice vegetativo per tutti i cloruri e per tutte le concentrazioni, decolorazione più accentuata per le soluzioni più concentrate, meno per quelle meno concentrate; si presenta qui cioè un fenomeno simile a quello osservato per gli acidi minerali, come risulta da un'altra mia Nota di prossima pubblicazione. Ora, da che cosa dipende questa colorazione? Non vi possono essere, a tale riguardo, che due ipotesi: o l'anione Cl' ha perduto le sue qualità ionizzanti, ed in tal caso agisce come elemento gassoso decolorando gradualmente i tessuti apicali; oppure il Cl' conserva le sue proprietà ionizzanti, ed in tal caso è probabile che funzioni come acido, che a poco a poco si viene a formare e depositare nell'apice vegetativo. Questo comportamento specifico dello ione Cl' è, per altro, molto interessante, e può aprirci la strada per nuove ricerche nella funzione dei diversi anioni nelle piante. Onde sarebbe molto prematuro il voler dare un giudizio definitivo su questa importante questione; solo ulteriori ricerche potranno meglio illustrare questo punto. Mi riservo quindi di tornare a tempo opportuno su tale argomento.

Per i nitrati alcalini io ebbi il seguente quadro riassuntivo:

1ª serie $Cs > Rb > K > Na > Li$ serie decrescente del peso atomico.
2ª " $Rb > K > Na > Li > (Cs)$ peso dell'intiera pianta.
3ª " $Na > K > Rb > Li > (Cs)$ accrescimento radice.
4ª " $Li > Na > K > Rb > (Cs)$ " germoglio.
5ª " $Rb > K > Na > Li > (Cs)$ sviluppo correlativo.
6ª " $Li < Na < K < Rb < (Cs)$ serie crescente del peso atomico.

Per i cloruri alcalini i risultati ottenuti si possono così riassumere:

1ª serie $Cs > Rb > K > Na > Li$ serie decrescente del peso atomico
2ª " $K > Na > Rb > Li > (Cs)$ peso dell'intiera pianta.
3ª " $Na > K > Rb > Li > (Cs)$ accrescimento radice.
4ª " $Na > K > Rb > Li > (Cs)$ " germoglio
5ª " $Na > K > Rb > Li > (Cs)$ sviluppo correlativo
6ª " $Li < Na < K < Rb < (Cs)$ serie crescente del peso atomico.

Dal confronto di questi due quadri risulta che la specie dell'anione ha una certa influenza anche sull'azione del catione, quando questo non ha un'azione nociva sulla pianta. Se però il catione è decisamente tossico per la pianta, questa tossicità si mantiene, qualunque sia l'anione, come abbiamo visto per il Cs, Li e Cu. Il caso poi del gruppo ammonio è un fatto interessantissimo, ma da considerare a parte, a causa della speciale costituzione chimica di tale composto; ragione per cui me ne occuperò in una Nota a parte.

Geologia. — *Sopra due alghe calcaree fossili della famiglia delle Corallinacee* (¹). Nota della dott.ssa CATERINA SAMSONOFF, presentata dal Socio C. DE STEFANI (²).

Il prof. De Stefani mi ha affidato lo studio delle alghe calcaree fossili, che si trovano raccolte nel Museo geologico di Firenze.

La collezione si compone di esemplari numerosi e, in genere, ben conservati. Riservandomi di illustrare dopo ampiamente le piante studiate, mi limiterò, per ora, a presentare due nuove specie che mi sembrano interessanti.

Prima specie. — Il tallo di questa pianta è crostiforme, spesso; avvolge un nucleo centrale e alla periferia presenta ramificazioni lobate irregolari, che circondano delle cavità, riempite di calcite. La distinzione fra l'*ipotallo* ed il *peritallo* è molto netta.

L'ipotallo ha la struttura tipica del gen. *Lithophyllum* (secondo la definizione della signora Lemoine) (³): esso è ben sviluppato; le sue cellule sono piuttosto grandi, rettangolari, un po' allungate. In alcuni punti della sezione si vedono bene le serie cellulari concentriche con i setti trasversali allo stesso livello, formanti cioè linee continue; le serie longitudinali sono diritte ed orizzontali lungo la linea di simmetria e si espandono a ventaglio sopra e sotto di essa. In sez. trasv. le cellule dell'ipotallo hanno un contorno arrotondato o poligonale. Sono molto frequenti le *cellule doppie del Pilger* (⁴).

La sovrapposizione dell'ipotallo al peritallo è frequentissima: *anzi si può dire che i due tessuti si alternano fra loro.*

Nell'ipotallo, lungo la linea di simmetria, si vedono di tratto in tratto le grosse cellule pentagonali, partendo dalle quali avviene la dicotomia delle serie cellulari.

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di geologia di Firenze.

(²) Pervenuta all'Accademia il 22 luglio 1914.

(³) Mme Paul Lemoine, *Essai de classification des Mélobésiées basée sur la structure anatomique* (Bull. Soc. Bot. de France, tom. 57, an. 1910, pag. 323).

(⁴) R. Pilger, *Ein Beitrag zur Kenntniss der Corallinaceae* (Engler's Botanische Jahrbücher, Band 41, Heft. IV, 1908, pp. 241-269).

Le zone colorate mancano assolutamente, ciò che viene considerato dalla sig.ª Lemoine come carattere tipico del gen. *Lithophyllum*.

Nel peritallo le cellule sono più piccole e, soprattutto, più corte che non nell'ipotallo; esse hanno una forma rettangolare e formano un tessuto compatto e denso, assai regolare. Nel peritallo si trovano sparse, qua e là, delle cellule voluminose, molto rifrangenti, *eterocisti*, di forma arrotondata, ellittica o pentagonale. Questi eterocisti somigliano assai a quelli studiati dal Rosanoff nella *Melobesia farinosa* Lamx (fig. 5, tav. III), e rappresentano probabilmente l'ultima cellula delle serie cellulari ad accrescimento limitato ([1]).

In alcuni punti del peritallo il tessuto viene regolarmente diviso in cellule da 3 piani ortogonali; ma questa regolarità, così caratteristica per la corteccia del tipo ramoso nel gen. *Lithothamnium*, è tutt'altro che molto frequente, e si trova soprattutto intorno ed al disopra dei concettacoli.

Il peritallo presenta nella sua parte periferica una striscia di tessuto corticale, formato di cellule assai piccole, rettangolari, molto regolarmente divise da 3 piani ortogonali. Questo tessuto è molto compatto e spicca per il suo colore grigio-scuro sul colore, più chiaro, del tallo. Nel tallo si trovano molte cavità e rotture. L'accrescimento è poco regolare: il tessuto è più regolare e compatto nella parte centrale ed intorno ai concettacoli, ma, allontanandoci dal centro, l'irregolarità nell'accrescimento e nelle dimensioni delle cellule aumenta sempre più. Non ho osservato i pori fra le cellule, ma nell'ipotallo le cavità di due cellule vicine spesso confluiscono per formare le cellule doppie.

Ho esaminato tre esemplari di questa alga: essa si presenta sotto forma di grossi noduli da 4,5 a 6,5 cm. di diametro, con la superficie irregolare e consumata, sulla quale si distinguono però bene i singoli tubercoli, che hanno un diametro variante in parte per diversità nell'accrescimento, in parte perchè i singoli tubercoli sono stati logorati ad un diverso livello dalla massa principale del tallo. Il diametro dei tubercoli varia da cm. 0,5 a 1,7 ed oltre.

La cavità dei concettacoli spicca in scuro sul tallo bianco dell'alga: lateralmente, essi hanno la forma ellittica a fagiuolo; visti in piano essi sono rotondi ed un po' sollevati sulla superficie del tallo.

In uno degli esemplari (dal quale è stata levata la sezione esaminata) i tubercoli sono assai più piccoli: variano da 0,3 cm. a 1 cm.; la loro estremità è un po' acuminata là dove si è conservata intera.

Il modo di accrescimento del tallo può essere osservato sul piano mediano ben levigato e spalmato di balsamo caldo. Dal principio il tallo si sviluppa secondo il *tipo crostiforme* intorno ad un nucleo centrale (ciottolo,

([1]) S. Rosanoff, *Recherches anatomiques sur les Mélobésiées* (Mém. Soc. sc. nat. Cherbourg, 1866, pp. 1-112).

sabbia cementata, ecc.); le zone di accrescimento sono ondulate, poco regolari; l'intensità dell'accrescimento varia molto nei diversi punti. In alcuni punti si osserva un'alternanza nella densità del tessuto, alternanza che forse corrisponde a quella fra l'ipotallo ed il peritallo. Sulla superficie di sezione si vedono numerosi concettacoli, disposti con certa regolarità in zone sovrapposte. Riassumendo, il tipo di accrescimento del tallo è crostiforme, con brevi ramificazioni periferiche.

Quest'alga calcarea, per il modo del suo accrescimento, per i caratteri anatomici dell'ipotallo e per la prevalenza di questo sul peritallo, per l'assoluta mancanza di zone colorate, per i suoi concettacoli forniti di un solo canale d'uscita deve essere riportata al gen. *Lithophyllum.*

Infatti noi troviamo qui nell'ipotallo la caratteristica struttura a ventaglio, con regolari zone concentriche, perpendicolari alla superficie del tallo, ed il brusco passaggio dall'ipotallo al peritallo, ciò che fu dalla sig.ª Lemoine considerato come carattere distintivo fra i generi *Lithophyllum* e *Lithothamnium.*

Ma basandosi sui più recenti studî intorno alla sistematica di questo gruppo di alghe, dovuti soprattutto a Foslie, la nostra pianta non dovrebbe essere riportata al gen. *Lithophyllum* ma ad un genere ad esso molto vicino, e cioè al gen. *Goniolithon* Foslie (¹), perchè nel nostro esemplare le tetraspore, che si sono conservate entro uno dei concettacoli, sono disposte su tutta la superficie del disco; mentre nel gen. *Lithophyllum* esse si formano solo sul margine del disco; oltre ciò, nel tallo si trovano di frequente taluni eterocisti, che sono caratteristici per il gen. *Goniolithon*: ed in un concettacolo giovane di forma triangolare ho potuto osservare, allo stato di perfetta conservazione, il lungo canale di uscita, leggermente ristretto nella sua parte mediana. Mi riserbo di dare nella ulteriore descrizione dettagliata le misure dei concettacoli (²).

Le tetraspore, per quanto si può giudicare dall'osservazione del materiale scarso, appartengono al tipo più semplice di *sporae zonatim divisae* (³),

(¹) M. Foslie, *Revised systematical survey of the Melobesieae* (Trondhjem, 1900).

(²) La sig.ª P. Lemoine non ammette il gen. *Goniolithon* (*Structure anatomique des Mélobésiées. Application à la classification.* Annales de l'Institut Océanographique, tome II, fasc. 2. Paris, 1911, pag. 65), perchè, come essa dice, « il est difficile de choisir, pour la classification, des caractères aussi malaisés à observer »; eppoi, « sans nier l'intérêt de ce caractère, il me semble trop délicat à saisir pour permettre de se baser sur lui pour créer le genre *Goniolithon* ». Sarei piuttosto dell'opinione del sig. N. Svedelius (A. Engler und K. Prantle, *Die natürlichen Pflanzenfamilien.* Nachträge zum I Teil, 2 Abteilung, pag. 275. Leipzig, 1911) il quale dice che una maggiore o minore facilità di osservazione di un carattere non ha importanza per una sistematica razionale, e che in primo luogo la sistematica deve basarsi sui caratteri degli organi di riproduzione, e solo in seconda linea sui caratteri vegetativi; soltanto allora il valore sistematico di questi ultimi occuperà il posto che gli spetta.

(³) Oltmanns, *Algen* (Spezieller Teil., Erster Band, Jena, 1904).

in cui la cellula madre allungata si divide con tre setti trasversali in quattro cellule sovrapposte.

Le tetraspore si trovano soltanto in uno dei concettacoli: esse sono ovali, abbastanza voluminose, con le estremità arrotondate quando sono libere, o angolose quando sono riunite in catena di quattro spore. Ne ho contate una ventina, di cui alcune poco distinte ed altre molto piccole (3), forse atrofizzate.

Concludendo, la nostra pianta deve essere riportata al gen. *Goniolithon* e ad una specie nuova, poichè il gen. *Goniolithon* non è stato ancora osservato fossile. L'esemplare in questione fu raccolto dal prof. A. Martelli nei terreni del Miocene medio a Rakovičza (Albania). Propongo di dedicare la specie all'egregio raccoglitore e di chiamarla Goniolithon Martellii Samsonoff.

Seconda specie. — Il tallo di questa pianta si trova spesso ridotto in frammenti più o meno piccoli; e, perciò, difficilmente si può giudicare della sua forma generale e del suo modo di accrescimento. Probabilmente il tallo presenta il *tipo crostiforme* con espansioni periferiche più o meno voluminose ed individualizzate.

La distinzione fra il *peritallo* e l'*ipotallo* è molto netta. La struttura dell'ipotallo è quella tipica per il gen. *Lithophyllum*; in sez. long. le sue cellule allungate e rettangolari si mostrano disposte in *serie concentriche*, separate da setti continui, trasversali alla direzione dell'accrescimento. Le serie cellulari longitudinali si espandono a ventaglio sopra e sotto la linea di simmetria, che è poco evidente. Le pareti trasversali delle cellule sono disposte allo stesso livello, e formano delle linee continue evidentissime. Il passaggio dall'ipotallo al peritallo è molto brusco e netto.

La sovrapposizione dell'ipotallo al peritallo esiste, ma non è frequente, nè regolare. Il peritallo è molto più sviluppato dell'ipotallo, il quale si presenta generalmente sotto forma di striscie di mediocre sviluppo. Gli eterocisti mancano, come anche le cellule doppie del Pilger. Non ho osservato pori di comunicazione fra le cellule; forse ciò dipende dalle difficoltà di osservazione, essendo le sezioni un po' spesse e le cellule piccole.

Le *zone colorate mancano assolutamente*, ciò che sarebbe caratteristico (Lemoine) per il genere *Lithophyllum*. Le cellule del peritallo sono più piccole e più corte che non quelle dell'ipotallo; esse sono quasi quadrate, e formano un tessuto compatto e denso. In alcuni punti si osserva la caratteristica struttura a grata o reticolo molto regolare e fitto, soprattutto intorno ai concettacoli. Però questa regolarità non è così grande e generale come nel gen. *Lithothamnium*.

Non posso dir nulla intorno alla parte corticale del tallo, come anche intorno ai dettagli dell'accrescimento, essendo la sezione incompleta e frammentata. Non ostante la compattezza del tessuto, in esso si trovano molte ca-

vità e rotture, riempite di calcite; ma, in complesso, l'accrescimento del tallo è abbastanza regolare.

Concettacoli. — I concettacoli sono piuttosto piccoli, affondati nel tallo e sovrapposti in numerosi piani, che però sono poco evidenti, così che il tallo sembra crivellato da un gran numero di concettacoli. In sez. verticale la loro forma è quella di un fiasco o di un fagiuolo; in sez. trasversale essi si presentano arrotondati. Nell'interno dei concettacoli si trovano numerose tetraspore ovali, allungate in sez. longitudinale e rotonde in sez. trasversale, che occupano la posizione marginale del disco e sono assottigliate alla base dove formano un corto piede, per mezzo del quale si inseriscono sul disco. L'apice delle tetraspore è arrotondato.

In sez. trasv. il concettacolo si presenta come tappezzato, lungo le pareti della cavità, da una corona di spore, mentre la parte centrale è vuota. In sez. longitudinale (quando essa è mediana) le tetraspore si vedono disposte lateralmente; nel caso contrario (cioè quando la sez. non è mediana), tutto il disco sembra coperto di tetraspore. Il disco è quasi piano: anzi, qualche volta, leggermente concavo; la forma del concettacolo è ovale; il canale appare come un piccolo e breve cono troncato, con un poro assai ampio.

Esame macroscopico. — Di questa pianta non possiedo se non un frammento di 3,2 cm. di lunghezza, 2,7 cm. di larghezza, 2,1 cm. di spessore, che ricorda un po' la forma di una piramide a tre faccie ineguali ed irregolari. La base fu spianata e levigata artificialmente. Il tallo, più o meno incastrato nella roccia calcarea, si presenta — sulla sezione levigata — crostiforme, compatto, di notevole spessore, di un color giallognolo-rossastro, leggermente zonato, con delle discontinuità più o meno concentriche ed in relazione col modo di accrescimento. Non ho potuto osservare un nucleo centrale, intorno al quale il tallo si sarebbe sviluppato; in genere, però, lo sviluppo del tallo è molto unilaterale.

I concettacoli sono ben evidenti, numerosi, ovali o tondeggianti, piccoli, molto affondati e sovrapposti in diversi piani. Spianando uno dei lati della piramide, ho sezionato tre ramificazioni del tallo: lo che sta ad indicare che il tallo, per quanto crostiforme, alla periferia presenta delle ramificazioni più o meno prominenti ed abbastanza robuste. Il diametro di queste varia, nel mio esemplare, da 0,7 cm. a 0,96 cm.

I concettacoli fiaschiformi, affondati, col poro *unico* e collo breve e piuttosto ampio, la distribuzione delle tetraspore, *fornite di piede* soltanto sul margine del disco, che è *quasi piano*; il poco sviluppo dell'ipotallo e la sua conformazione, ci fanno attribuire la nostra pianta al genere *Dermatolithon* Foslie.

Poichè questo genere non fu ancora osservato fossile, ed il nostro esemplare, proveniente da Isili (Sardegna), appartiene a terreni miocenici, credo si

tratti di una specie nuova. Propongo di chiamarla: DERMATOLITHON LOVISATOI Samsonoff, in onore del prof. D. Lovisato che tanto si è occupato dello studio della Sardegna.

Debbo aggiungere che la presenza di tetraspore ben conservate entro il concettacolo fu raramente osservata nelle Corallinacee fossili, ed è un fatto quasi unico nella letteratura paleontologica. Generalmente viene conservata soltanto la cavità che rinchiudeva le tetraspore durante la vita delle piante.

E. M.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76) Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI. Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 6°. Sem. 2°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 3°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-X. Fasc. 8°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino e Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa e Napoli.*

RENDICONTI — Settembre 1914.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

	ERRATA	CORRIGE
Pag. 79, linea 21	*naturale pressione*	*notevole pressione*
» 83, » 17	*Soluzione al 10, 5, 2. 5 °/₀.*	*Soluzione al 6-5, 2.5 °/₀.*

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 14 Ottobre 1914.* N. 7.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XXIII.° — Fascicolo 7°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo)

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo).

Fisiologia. — *Sulla temperatura dell'aria espirata (Ricerche eseguite nell' Istituto « Angelo Mosso » al Col d'Olen)*. Nota del Corrisp. G. Galeotti, V. Scaffidi e O. Barkan [1].

In un precedente lavoro, uno di noi [2] descrisse un metodo semplice per determinare con esattezza la temperatura dell'aria espirata, ed espose i risultati di alcune ricerche sulle variazioni di questa temperatura, variazioni che probabilmente dipendono da cangiamenti vasomotorii dei polmoni e che sono in rapporto anche con lo stato della circolazione cutanea.

Con le presenti ricerche abbiamo inteso portare un nuovo contributo a tale questione. Esse furono fatte nell'Istituto Angelo Mosso, perchè in alta montagna si verificano assai facilmente condizioni, capaci di determinare variazioni rapide e profonde, della temperatura, del corpo e della circolazione cutanea.

Il metodo sovra accennato consiste nell'uso di un apparecchio termoelettrico, che facilmente si può costruire con fili di nichel e di ferro del diametro di circa $^2/_{10}$ di millimetro. Si saldano con lo stagno a ciascuna estremità di un filo di ferro, lungo circa 50 cm., due pezzi di filo di nichel, presso

[1] Pervenuta all'Accademia il 16 settembre 1914.

[2] Galeotti, *Wassergehalt und Temperatur der ausgeatmeten Luft*. Pflüger's Archiv. Oktober 1914.

a poco d'eguale lunghezza. Una di queste saldature viene introdotta, insieme con un termometro, in una provetta che si tiene poi sempre in un vaso pieno di ghiaccio tritato, in modo che la temperatura rimanga costantemente a zero. L'altra saldatura si adatta al tubo di respirazione come ora diremo. I capi liberi dei due fili di nichel vanno ad un galvanometro con interposizione di uno *shunt* a resistenza variabile. Noi abbiamo adoperato un galvanometro sensibilissimo del tipo d'Arsonval, fornito dalla casa Hartmann e Braun; la sua resistenza era di 7,5 Ω. Le letture si facevano a mezzo del cannochiale; la scala era distante dal galvanometro m. 2,50 circa. Variando acconciamente la resistenza dello *shunt*, si può ottenere che un millimetro

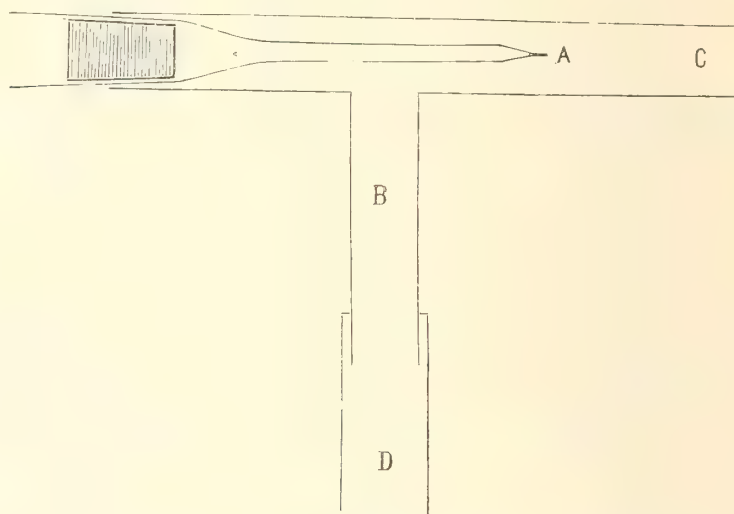



Fig. 1.

di spostamento nella scala corrisponda esattamente alla differenza di $^1/_{10}$ di grado nella temperatura delle due saldature. Ciò facilita assai la traduzione degli spostamenti del galvanometro in temperature.

È necessario coprire tutti i fili, lo *shunt*, le connessioni elettriche con spessi strati di ovatta, a fine di evitare, che cambiamenti bruschi di temperatura, correnti d'aria, ecc., rendano instabile il galvanometro. Le saldature sono ricoperte da una vernice di lacca, ogni tanto rinnovata.

Il tubo di respirazione è rappresentato nella fig. 1. Esso è un tubo a T, di cui tutte e tre le branche hanno un lume di 12 mm. di diametro. In una delle branche trasversali si introduce la saldatura A, che vien fissata con un tappo di sughero. La branca verticale B si continua con un breve tubo di gomma D. La branca C viene introdotta in bocca, e stretta fra le labbra. Si inspira per il naso, tenendo con le dita chiuso il tubo di gomma D, e

poi si apre questo tubo e si espira attraverso di esso. La respirazione in qnesto modo è perfettamente naturale e in nulla ostacolata.

Intanto un'altra persona legge il galvanometro e vede che, ad ogni espirazione, l'indice sale dapprima di 1 o 2 cm., e poi solo di qualche millimetro, fino a che, dopo circa 2 minuti, l'indice stesso rimane fisso e costante o fa spostamenti di 1-1 $^1/_2$ mm. in accordo con gli atti respiratorii. Si può fissare così con grande esattezza il punto minimo, a cui l'indice del galvanometro arriva. Per tradurre poi questi spostamenti del galvanometro in gradi centigradi, è necessario graduare l'apparecchio. A tal fine si usa un termometro campione, di cui la scala è divisa in decimi di grado. Si toglie la saldatura dal tubo di respirazione e si pone in contatto col bulbo del termometro, mercè un anellino di gomma. Si introducono poi bulbo e saldatura in una provetta, che vien posta in un bagno di acqua, e si riscalda lentamente. Si leggono contemporaneamente le temperature e gli spostamenti del galvanometro, decimo per decimo, e si può costruire così una curva, che serve per trasformare immediatamente in temperature gli spostamenti osservati: tale curva basta che sia estesa all'intervallo 32°-36°.

È necessario ripetere la graduazione per ogni gruppo di esperimenti; ma quando l'apparecchio è ben regolato e si è sicuri che, nell'intervallo suddetto, ad un millimetro della scala galvanometrica corrisponde $^1/_{10}$ di grado di temperatura, basta controllare ripetutamente un solo punto della curva suddetta. A tale scopo si tiene da presso un termostato a circa 33°, e in questo si immerge la provetta col termometro campione e la saldatura. Quando si è stabilito l'equilibrio termico, si leggono termometro e galvanometro e così ci si assicura che la graduazione dell'apparecchio termoelettrico non si è spostata; nel caso di uno spostamento, si correggono i valori ottenuti in conformità. In questo modo si ottengono valori molto esatti delle temperature dell'aria espirata; e l'errore inerente a questo metodo sperimentale, secondo una serie di determinazioni appositamente fatte da uno di noi (Galeotti), non supera un decimo di grado.

I.

La temperatura dell'aria espirata in condizioni normali.

Registriamo anzitutto un certo numero di dati, riguardanti la temperatura dell'aria espirata in condizioni normali, e cioè senza forti sensazioni di caldo o di freddo, dopo molte ore di completo riposo. Queste determinazioni si facevano in genere la mattina, prima o dopo colazione. La temperatura della stanza era sempre intorno ai 10°. Il numero delle respirazioni circa 12 al minuto. I dati suddetti si trovano nella seguente tabella.

TABELLA I.

DATA	Ora	Temperatura dell'ambiente	Persona in esperimento	Temperatura rettale	N.o delle respiraz. per minuto	Temperatura dell'aria espirata	*Osservazioni*
1 agosto	11.30	10.7	GALEOTTI	—	12	34 0	
»	17	»	GALEOTTI	36.6	12	34.2	
»	»	»	BARKAN	36.9	13	34.1	
2 »	7.30	8.9	GALEOTTI	36.6	12	33.9	
»	»	»	SCAFFIDI	36.7	12	34.3	
»	8.30	10	BARKAN	36.7	11	33.7	
3 »	6.30	»	GALEOTTI	36.6	12	33.9	
»	6.35	»	BARKAN	36.4	12	33.1	
»	8.30	12	BARKAN	36.8	11	33.9	dopo colazione
»	8.40	»	SCAFFIDI	37.1	12	34.4	»
4 »	7.30	10	GALEOTTI	36.4	11	33.7	sensazione di freddo
»	14	11.5	SCAFFIDI	37.3	12	33.4	dopo aver pranzato, sensazione di freddo
»	»	»	GALEOTTI	—	12	33.4	»
»	»	»	BARKAN	36.8	14	33.2	»
5 »	8	11	BARKAN	36.3	11	33.6	
»	»	»	GALEOTTI	36.4	12	34.0	
»	»	»	SCAFFIDI	37.4	12	33.5	
6 »	»	9	GALEOTTI	36.4	12	34.1	dopo colazione
»	»	»	SCAFFIDI	36.8	12	33.6	»
»	»	»	BARKAN	36.8	12	33.7	»
»	14	11.5	BARKAN	—	12	33.0	dopo aver pranzato
»	»	»	SCAFFIDI	—	12	33.5	»
»	»	»	GALEOTTI	—	12	33.4	»
7 »	8	9.5	BARKAN	36.3	10	33.5	
»	»	»	GALEOTTI	36.7	12	34.4	
»	»	»	SCAFFIDI	36.9	12	34.4	
8 »	»	9	GALEOTTI	36.4	12	33.7	dopo colazione
»	»	»	BARKAN	36.1	14	33.1	»
»	»	»	SCAFFIDI	36.9	12	34.1	»
9 »	»	9.5	GALEOTTI	36.6	12	33.7	
»	»	»	BARKAN	36.6	10	33.4	
»	»	»	SCAFFIDI	36.9	12	34.1	
10 »	»	9	SCAFFIDI	37.0	12	34.1	tempo bello e caldo
»	»	»	BARKAN	36.6	10	34.1	»
»	»	»	GALEOTTI	36.4	12	34.2	»

Facendo le medie dei valori contenuti nella precedente tabella, si hanno, per le tre persone in esperimento, le seguenti temperature:

	Galeotti	Scaffidi	Barkan
Temp. rettale . . .	36,51	37,04	36,57
Temp. dell'aria espirata	33,90	33,94	33,53

Le oscillazioni della temperatura dell'aria espirata nelle condizioni sperimentali già ricordate (temperatura dell'ambiente intorno a 10°) sono state:

	Massima	Minima
Galeotti . . .	34,4	33,4
Scaffidi	34,4	33,5
Barkan	34,1	33,0

Si può quindi concludere, che, in condizioni normali alla temperatura dell'ambiente di circa 10° la temperatura dell'aria espirata rimane fra 33 e 34 gradi centigradi, e nella stessa persona contiene oscillazioni giornaliere di pochi decimi di grado e mai superiori ad un grado.

Negli esperimenti già ricordati eseguiti da uno di noi a temperature dell'ambiente tra 16° e 25°, la temperatura dell'aria espirata risultò fra 34.4 e 35.7 gradi centigradi.

Non sembra che vi sia uno stretto rapporto tra temperatura del corpo e temperatura rettale. Ciò appare già dalle medie. Galeotti e Barkan hanno temperature rettali medie quasi uguali, mentre le rispettive temperature dell'aria espirata differiscono di quasi 0,4 gradi. Galeotti e Scaffidi hanno quasi eguali temperature dell'aria espirata, mentre le temperature rettali differiscono di 0,5 gradi.

Anche dall'esame delle singole cifre della precedente tabella si vede che qualche volta a temperature rettali piuttosto alte corrispondono temperature dell'aria espirata relativamente basse, e viceversa.

II.

La temperatura dell'aria espirata dopo la fatica.

La fatica è il mezzo migliore per far aumentare la temperatura del corpo, senza che vi siano le alterazioni del ricambio e i disturbi circolatorii, che si producono nella febbre. Per questo abbiamo pensato che le determinazioni fatte dopo un periodo di lavoro, potessero servire a riconoscere meglio, se sussista o no una stretta e fissa relazione tra temperatura del corpo e temperatura dell'aria espirata, al di fuori di modificazioni vasomotorie.

Si determinavano la temperatura dell'aria espirata e la temperatura rettale in condizioni normali; poi si faceva una lunga escursione e quindi si ripetevano le determinazioni. Queste seconde misure furono fatte in genere dopo che, al ritorno dalla escursione, ci eravamo spogliati e cambiati di abiti.

Riportiamo nella tabella seguente i dati di questi esperimenti.

TABELLA II.

DATA	Ore	Temperatura dell'ambiente	Persona in esperimento	Temperatura rettale	Numero delle respirazioni	Temperatura dell'aria espirata	*Osservazioni*
31 luglio	17	10.7	SCAFFIDI	37.7	14	34.2	dopo una lunga fatica e breve riposo
2 agosto	10	11.5	BARKAN	38.2	11	33.7	dopo aver corso in salita per mezz'ora
5 »	14	12	GALEOTTI	37.4	12	33.1	dopo 3 ore di passeggiata (sensazione di freddo)
» »	»	»	BARKAN	—	11	33.7	dopo 3 ore di passeggiata
» »	19	»	SCAFFIDI	38.2	12	33.5	dopo il ritorno da Alagna (sensazione di freddo)
8 »	»	9	GALEOTTI	38.2	»	33.9	dopo 9 ore di marcia
» »	»	»	SCAFFIDI	37.8	»	34.3	id.
» »	»	«	BARKAN	37.3	»	34.3	id.
14 »	12	12	GALEOTTI	38.0	»	33.3	dopo 10 ore di ascensione

Queste cifre mostrano, che il semplice aumento della temperatura del corpo, anche di più d'un grado sopra la norma, non sembra influenzare la temperatura dell'aria espirata, la quale resta entro i limiti normali. Tanto in Galeotti, quanto in Scaffidi, quanto in Barkan, si sono avute temperature rettali di 38,2, mentre la temperatura dell'aria espirata è rimasta a 33,9, 33,5, 33,7. Si noti, però, che al momento della determinazione, dopo il ritorno dalla passeggiata, nell'ambiente fresco del laboratorio si aveva in genere una qualche impressione di freddo.

III.

Influenza delle sensazioni di freddo.

Già altri esperimenti avevano dimostrato, che la vasocostrizione cutanea, che si ha insieme con le sensazioni di freddo, è accompagnata pure da una diminuzione della temperatura dell'aria espirata.

Le osservazioni che seguono, e di cui i resultati sono riassunti nella tabella III, furono eseguite in modo assai semplice. In condizioni normali si determinavano la temperatura dell'aria espirata e la temperatura rettale;

poi il soggetto in esperimento si svestiva parzialmente, rimanendo qualche minuto in una stanza fredda (4°-5° di temperatura ambiente) fino a che non aveva una manifesta sensazione di freddo, brividi, ecc. Talvolta, per produrre ciò, bastava anche un rapido togliersi dei vestiti, e in 4 o 5 minuti si manifestavano subito i fenomeni della vasocostrizione cutanea.

TABELLA III.

DATA	Ore	Temperatura dell' ambiente	Persona in esperimento	Temperatura rettale	Numero delle respirazioni	Temperatura dell'aria espirata	*Osservazioni*
2 agosto	8.30	10	BARKAN	36.7	11	33.7	in condizioni usuali
» »	9	11.5	»	36.6	»	32.3	dopo essersi svestito ed esposto al freddo
3 »	8.40	12	SCAFFIDI	37.1	12	34.6	in condizioni usuali
» »	9	»	»	36.8	»	32.9	dopo essersi spogliato ed esposto al freddo
4 »	8	10	»	37.2	»	34.3	in condizioni usuali
» »	8.30	»	»	37.5	»	33.1	dopo essersi ben raffreddato
» »	8.5	»	BARKAN	36.6	11	33.2	in condizioni usuali
» »	3.85	»	»	36.6	»	32.4	dopo forte raffreddamento
6 »	8	9	»	36.8	12	33.7	in condizioni usuali
» »	8.10	»	»	36.8	»	32.6	dopo essere rimasto per pochi minuti parzialm. svestito
8 »	8	»	»	86.1	14	33.1	in condizioni usuali
» »	8.10	»	»	36.3	11	31.3	dopo essersi parzialmente svestito
9 »	8	9.5	»	36.6	10	33.4	in condizioni usuali
» »	»	»	»	36.6	»	32.9	dopo essersi parzialmente svestito

Da questi dati appare evidente, che basta una semplice sensazione di freddo, perchè la temperatura dell'aria espirata si abbassi rapidamente, anche di più di un grado, mentre in genere la temperatura rettale non si modifica, o varia solo di qualche decimo di grado.

Così per es. in Scaffidi il 4 agosto la temperatuea rettale si abbassa solo di 0,15, mentre la temperatura dell'aria espirata si abbassa di 1°,2. In Barkan, l'8 agosto, la temperatura rettale rimane costante, e la temperatura dell'aria espirata, dopo pochi minuti di raffreddamento, si abbassa di 1°,8.

Questo resultato non si può spiegare, se non facendo l'ipotesi, che la temperatura dell'aria espirata dipenda dalle condizioni circolatorie dei polmoni, e che una vasocostrizione cutanea sia accompagnata da vasocostrizione polmonare.

IV.

Influenza della vasodilatazione cutanea.

Abbiamo naturalmente pensato di determinare anche l'influenza delle vasodilatazioni cutanee sulla temperatura dell'aria espirata.

Un metodo semplice per produrre vasodilatazione cutanea generale, accompagnata da sensazione di calore e anche da sudorazione, consiste nel tenere immerso per 15′-20′ un avambraccio nell'acqua riscaldata a 43°-45°. In questo modo la temperatura del corpo non varia.

Un altro mezzo, per produrre una vasodilatazione cutanea ancora maggiore, è il così detto *bagno di sole*. Per questo, dopo aver fatto le solite determinazioni di controllo, ciascuno di noi si spogliava e, nella sua stanza, esposta a mezzogiorno e con la finestra aperta, restava esposto per 20′-30′ al sole cocente della montagna. La pelle di tutte le regioni del corpo esposta ai raggi solari si arrossava alquanto, e cominciava anche un leggero sudore. Ci si rivestiva allora rapidamente, e si determinavano subito la temperatura rettale e la temperatura dell'aria espirata.

I resultati di queste osservazioni si trovano nelle tabelle seguenti:

TABELLA IV.

DATA	Temperatura dell'ambiente	Persona in esperimento	In condizioni usuali		Dopo aver tenuto l'avambraccio per 15-20′ nell'acqua calda a 43-45°		Osservazioni
			Temper. rettale	Temper. dell'aria espirata	Temper. rettale	Temper. dell'aria espirata	
4 agosto	12	BARKAN	36.7	33 6	36.7	34.9	senso di calore per tutto il corpo
6 »	11	BARKAN	36,8	33.7	36.9	34.9	id.
» »	11.5	SCAFFIDI	36.8	33.5	36.9	34.2	caldo e sudore alle spalle e al petto
» »	12.5	GALEOTTI	36.6	33.8	36.6	34.9	sensazione generale di caldo
» »	12.5	GIANTURCO	—	34.5	—	35.1	—
10 »	9	BARKAN	36.4	33.0	36.6	33.8	il bagno caldo fu fatto ai piedi

TABELLA V.

DATA	Temperatura dell' ambiente	Persona in esperimento	In condizioni usuali		Dopo 20-30 minuti di bagno di sole	
			Temperatura rettale	Temperatura dell' aria espirata	Temperatura rettale	Temperatura dell' aria espirata
7 agosto	9.5	BARKAN	36.3	33.5	36.8	34.5
» »	»	GALEOTTI	36.7	34.4	36.9	35.8
» »	»	SCAFFIDI	36.9	34.4	36.9	35.0
8 »	9	GALEOTTI	36.4	33.7	36.4	34.4
» »	»	BARKAN	36.1	33.3	36.5	35.0
» »	»	SCAFFIDI	36.9	34.1	36.7	34.8
9 »	9.5	GALEOTTI	36.6	33.7	37.2	35.1
» »	»	BARKAN	36.6	33.4	37.0	34.7
» »	»	SCAFFIDI	36.9	34.1	36.9	34.7

Si vede subito, da queste cifre, che la vasodilatazione cutanea, prodotta dai raggi solari, è accompagnata sempre da un aumento della temperatura dell'aria espirata, aumento che qualche volta è stato fino di 1°,4. La temperatura rettale invece non cambia, o sale di pochi decimi soltanto.

Anche per spiegare questo resultato, non si può fare altra ipotesi che quella di una vasodilatazione polmonare, che accompagni la vasodilatazione cutanea.

CONCLUSIONI.

1°) La temperatura dell'aria espirata, misurata con un apparecchio termoelettrico sensibile ed esatto, a temperature dell'ambiente intorno a 10° ci è resultata corrispondente a 33-34 gradi centigradi. Nella stessa persona in cui ogni giorno si ripetano le determinazioni in condizioni eguali, si son constatate oscillazioni giornaliere di pochi decimi di grado. Negli esperimenti precedenti, eseguiti da uno di noi a temperature dell'ambiente tra 16° e 25°, la temperatura dell'aria espirata risultò alquanto più alta cioè tra 34.4 e 35.7 gradi centigradi.

2°) Non sembra che la temperatura generale del corpo (misurata nel retto) influisca molto sulla temperatura dell'aria espirata. Dopo la fatica, si son constatati aumenti della temperatura rettale fino a 38°,2; e tuttavia la temperatura dell'aria espirata è rimasta entro i limiti normali.

3°) Qualsiasi sensazione generale di freddo, accompagnata da vasocostrizione cutanea, ha per effetto una immediata diminuzione della tempe-

ratura dell'aria espirata, diminuzione che ha raggiunto fino il valore di gradi 1.8, mentre la temperatura rettale non cambiava, o cambiava solo di pochi decimi.

4°) In egual modo la vasodilatazione cutanea generale produce rapidi e considerevoli aumenti della temperatura dell'aria espirata, aumenti che hanno raggiunto fino il valore di gradi 1,4.

5°) Per spiegare questi risultati, si può fare solo un'ipotesi: che cioè la temperatura dell'aria espirata dipenda dalle condizioni vasomotorie dei polmoni. Si può pensare, allora, che la maggiore irrigazione sanguigna, conseguente alla vasodilatazione, riscaldi più l'aria raccolta nei polmoni, e viceversa. In questa ipotesi, sembrerebbe che i meccanismi vasomotorî dei polmoni funzionassero in modo parallelo ai meccanismi vasomotorî della cute, nel senso che ad una vasodilatazione cutanea corrisponderebbe una vasodilatazione polmonare, e viceversa. Non ci nascondiamo, però, che l'oscurità che regna sull'esistenza e sul funzionamento dei movimenti dei vasi nei polmoni e la difficoltà estrema di ricerche dirette intorno a tale questione, non ci permettono per ora di sussidiare questa ipotesi con una dimostrazione inconfutabile e sicura. Da altra parte, questa ipotesi potrebbe avere un considerevole valore per tante questioni di patologia polmonare, in ispecie per determinare l'importanza e il reale significato dei raffreddamenti cutanei nella eziologia delle affezioni dell'apparecchio respiratorio, e l'azione dei cosiddetti revulsivi in queste affezioni.

Meccanica. — *Sul problema dell'arco elastico con o senza cerniere.* Nota di Gustavo Colonnetti, presentata dal Socio T. Levi-Civita [1].

Dall'esame di un problema particolarissimo, in cui si presentava vantaggiosa una speciale scelta delle incognite iperstatiche, io sono stato recentemente condotto ad abbozzare una singolare soluzione del classico problema dell'arco elastico, la quale non ha forse altro pregio che quello di presentare qualche punto di vista che, se io non mi inganno, non è stato ancora da altri illustrato.

Di essa mi propongo perciò di riferire qui, brevemente, soltanto qualche considerazione di indole generale, nell'intento di mettere in evidenza una caratteristica relazione a cui debbono soddisfare i momenti flettenti di qualsiasi terna di sezioni in un arco senza cerniere, di ogni coppia di sezioni se l'arco possiede una cerniera, ed infine di ciascuna sezione di un arco a due cerniere.

[1] Pervenuta all'Accademia il 31 agosto 1914.

Supporrò, per ragioni ovvie, che l'arco, incastrato rigidamente agli estremi, sia perfettamente elastico ed omogeneo, e che il suo asse geometrico, tutto contenuto in un piano, presenti in ogni suo punto una curvatura abbastanza piccola, a fronte delle dimensioni trasversali della sezione, perchè se ne possa legittimamente trascurare l'influenza sulla distribuzione delle tensioni elastiche interne.

È noto che se, in corrispondenza di tre punti generici A, B, C dell'asse geometrico, esistessero tre cerniere funzionanti senza attrito, la curva delle pressioni, dovendo passare per quei tre punti, sarebbe staticamente determinata, qualunque fosse il sistema (piano) di forze esterne applicato all'arco.

Mancando al contrario qualcuna di quelle cerniere, i centri di sollecitazione nelle corrispondenti sezioni non coincidono più necessariamente coi baricentri: in tal caso i momenti flettenti, non più identicamente nulli, in quelle sezioni possono assumersi come incognite nel problema iperstatico che ne nasce.

Ciò premesso, indichiamo una volta per tutte con

$$\mathfrak{M}_a \ , \ \mathfrak{M}_b \ , \ \mathfrak{M}_c$$

i momenti flettenti (qualunque essi siano) che, *nell'arco dato*, si sviluppano in corrispondenza delle tre sezioni che hanno per baricentri i tre punti A, B, C, per effetto di una determinata, per quanto arbitraria, condizione di carico.

Detto L il lavoro di deformazione del sistema elastico dato, se uno di quei momenti, per es. $\mathfrak{M}_a$, non è identicamente nullo, si deve avere

$$\frac{\partial L}{\partial \mathfrak{M}_a} = 0 .$$

Il primo membro di questa equazione si può esprimere facilmente se si immagina l'arco suddiviso in un conveniente numero di tronchi scelti per modo che si possano con sufficiente approssimazione considerare come prismatici e sollecitati soltanto in corrispondenza delle basi.

Ed invero, per uno qualunque di questi tronchi (di cui noi sappiamo calcolare il peso elastico ΔG e tracciare l'ellisse terminale di elasticità) supposto fisso per una delle sue sezioni terminali e cimentato in corrispondenza dell'altra da certe forze

$$F_1 \ , \ F_2 \ , \ \ldots \ F_s \ ,$$

la derivata del lavoro di deformazione ΔL rispetto ad una qualunque di quelle forze, per es. rispetto ad F_m, dovendo essere eguale allo spostamento

del punto di applicazione di F_m nella direzione di F_m stessa, si può sempre scrivere sotto la forma

$$\sum_{n=1}^{n=s} F_n \, . \, \Delta G \, . \, d_m \, . \, d_{(m)n} \, ,$$

ove con d_m si indichi la distanza del baricentro elastico del tronco dalla linea d'azione della forza F_m rispetto a cui si è eseguita la derivazione, e con $d_{(m)n}$ la distanza dell'antipolo di detta linea, rispetto all'ellisse di elasticità suaccennata, dalla linea d'azione della forza generica F_n.

Nel caso nostro, ogni tronco è, in generale, da considerarsi come cimentato da quattro distinte sollecitazioni: una, staticamente determinata, è la risultante F_0 relativa a quel tronco nell'arco supposto dotato delle tre cerniere di cui ci siamo occupati in principio; le altre tre, staticamente indeterminate e derivanti, quando ne è il caso, dalla presenza dei tre momenti incogniti $\mathfrak{M}_a$, $\mathfrak{M}_b$, $\mathfrak{M}_c$, consistono, *per tutti i tronchi indistintamente*, in tre forze aventi per linee d'azione le congiungenti

$$a \equiv BC \;, \; b \equiv CA \;, \; c \equiv AB$$

e per grandezze rispettivamente i rapporti

$$\frac{\mathfrak{M}_a}{\delta_a} \;, \; \frac{\mathfrak{M}_b}{\delta_b} \;, \; \frac{\mathfrak{M}_c}{\delta_c}$$

di quei tre momenti alle tre distanze δ_a , δ_b , δ_c che separano i punti A, B, C dalle rette a, b, c, ordinatamente.

L'equazione di condizione sopra scritta, o meglio la

$$\frac{\partial L}{\partial \dfrac{\mathfrak{M}_a}{\delta_a}} = 0$$

che ad essa equivale, diviene pertanto:

$$\frac{\mathfrak{M}_a}{\delta_a} \sum \Delta G \, . \, d_a \, . \, d_{(a)a} + \frac{\mathfrak{M}_b}{\delta_b} \sum \Delta G \, . \, d_a \, . \, d_{(a)b} + \frac{\mathfrak{M}_c}{\delta_c} \sum \Delta G \, . \, d_a \, . \, d_{(a)c} =$$
$$= - \sum F_0 \, . \, \Delta G \, . \, d_a \, . \, d_{(a)0} \, ,$$

le sommatorie essendo estese a tutti indistintamente i tronchi di cui si compone l'arco elastico dato.

Nello stabilire questa relazione, non si è fatta alcuna ipotesi sulla reale esistenza, o meno, delle cerniere in B ed in C; essa sussiste adunque in ogni caso, cioè per qualsiasi tipo di arco iperstatico.

Più precisamente: se tali cerniere esistono entrambe realmente nell'arco dato, se cioè $\mathfrak{M}_b$ ed $\mathfrak{M}_c$ sono identicamente nulli, la nostra equazione basta da sola a determinare l'unica incognita $\mathfrak{M}_a$ del problema.

Se invece una od entrambe le cerniere da noi supposte in B ed in C mancano nell'arco dato, la equazione scritta viene a contenere una o, rispettivamente, due altre incognite: ma non per questo il problema dell'equilibrio cessa di essere per mezzo suo completamente determinato, perchè altrettante equazioni possono da essa dedursi scambiandovi fra loro due degli indici a, b, c, ovvero rispettivamente permutando i tre indici stessi in modo circolare: ciò equivale infatti a ripetere per la nuova, o rispettivamente per le nuove due incognite, il ragionamento stesso che si è testè svolto nei riguardi della prima.

I coefficienti che moltiplicano i rapporti

$$\frac{\mathfrak{M}_a}{\delta_a}\,,\quad \frac{\mathfrak{M}_b}{\delta_b}\,,\quad \frac{\mathfrak{M}_c}{\delta_c}$$

nei primi membri di queste equazioni, altro non sono che i varî momenti di secondo ordine del peso elastico totale, rispetto alle rette a, b, c prese a due a due, epperò riescono ovviamente suscettibili di un calcolo immediato e diretto, oltrechè indipendente dalla condizione di carico considerata, se si conosce l'ellisse terminale di elasticità dell'intiero arco.

Chimica. — *Nuove ricerche sopra gli eteri alchilici di alcune ossime* (¹). Nota III del dott. Luigi Alessandri, presentata dal Socio A. Angeli (²).

II. — Parte sperimentale.

Azione dello joduro di metile sul sale argentico della benzofenonossima.

Etere O-metilico della benzofenonossima. Ad una piccola quantità di sale d'argento (³) ben asciugato, sospeso in poco alcool metilico, venne aggiunto lieve eccesso di joduro di metile: presto dalla mescolanza si svolse calore, ed il color del sale cominciò a passare al giallo: raffreddai un po' e quindi lasciai a sè il recipiente, collegato con un buon refrigerante. Dopo alcune

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studî superiori di Firenze.

(²) Pervenuta all'Accademia il 15 agosto 1914.

(³) Per la preparazione del sal d'argento, cfr. luogo citato: A. Angeli e L. Alessandri, questi Rendiconti, vol. XXII (1913) 1° sem., pag. 739.

ore bollii a ricadere per completare la reazione, finchè la polvere dello joduro d'argento fu divenuta granulosa ed il liquido limpido: decantai allora su filtro, lavai prima lo joduro per decantazione con alcool metilico ed infine lo spremetti bene. Il filtrato, per evaporazione del solvente, dette uno sciroppo quasi incoloro, che, ben seccato nel vuoto su acido solforico, finì per cristallizzar in parte, lentamente. Riprendendo la massa con ligroina (a basso p. eb.), rimase indisciolta un poco di sostanza p. f. 142° che fu identificata per benzofenonossima. La soluzione, separata da essa per filtrazione, concentrata fortemente, dette cristalli prismatici o tabulari grossi, incolori, che, purificati più volte da etere di petrolio, fondono infine costantemente a 60°.

In un'altra esperienza con maggior quantità di sale d'argento, questo fu trattato con joduro di metile direttamente, senza separarlo cioè dalle sue acque madri acquoso-alcooliche; il prodotto venne separato distillando via i solventi, a pressione ridotta, dalla soluzione filtrata dallo joduro di argento. Operando così, la massa cristallina greggia non conteneva benzofenonossima inalterata, ma una piccolissima quantità di prodotto a p. f. 104° circa, che consisteva senza dubbio in etere N-metilico e nel suo composto con benzofenonossima, descritti in seguito: in questa esperienza lo trascurai. Il prodotto principale della reazione, purificato più volte da etere di petrolio, si presentò in tutto identico al sopradescritto, ed ebbe in fine p. f. costante a 60°. Per l'analisi la sostanza fu seccata, nel vuoto su acido solforico. Gr. 0,2054 di sostanza dettero cc. 11,8 di azoto a 9° e 759 mm.: in cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}NO$
N	6,94	6,63

Riduzione della sostanza (p. f. 60°) e identificazione della benzidrilammina risultante. Provai prima a ridurre una piccola quantità del prodotto con amalgama di alluminio in soluzione eterea; ma, riottenendosi esso per la massima parte inalterato, operai la riduzione come segue. A. gr. 6,33 di prodotto, bagnati con poco alcool, vennero aggiunti gr. 24 di polvere di zinco, e poi, agitando la mescolanza in b. m. caldo e tenendo il recipiente collegato con un refrigerante a ricadere, vi feci gocciolare gr. 25 di acido acetico glaciale.

Terminata la reazione, decantai il liquido a caldo su filtro, lavai alcune volte con alcool bollente il residuo inorganico, ed infine lo spremetti sul filtro alla pompa.

Al filtrato fortemente concentrato aggiunsi soda caustica acquosa in eccesso, ed estrassi con etere. La soluzione eterea dette, per distillazione del solvente, un olio lievemente colorato, con odore basico, ingrato, caratteristico, e che assorbe l'acido carbonico dell'aria, fornendo un carbonato cristallino.

Una piccola quantità di tale olio fu unita direttamente a cloruro di benzoile in lieve eccesso: la massa cristallina, che subito si formò, venne ripresa con soda caustica acquosa, polverizzata, poi spremuta alla pompa e lavata con acqua. Il prodotto, sciolto in alcool bollente, per raffreddamento si separa quasi totalmente in aghi incolori, brillanti: purificati dallo stesso solvente, finiscono per fondere costantemente a 172°. Gr. 0,1968 di sostanza dettero cc. 8,2 di azoto a 10° e 760 mm.:
in cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{17}NO$
N	5,02	4,87

Le proprietà della base ottenuta e dei suoi sali coincidevano con quelle della benzidrilammina già conosciuta [1], e l'analisi del benzoilderivato confermava tale rassomiglianza; ma allo scopo di identificare definitivamente tale base, preparai pel confronto della benzidrilammina, riducendo la benzofenonossima con alcool e sodio. A gr. 3 di benzofenonossima sciolti in gr. 80 d'alcool assoluto unii a poco per volta gr. 7 di sodio: distillato via l'alcool in corrente di vapore, estrassi con etere l'olio separatosi; l'etere evaporato fornì un residuo oleoso in tutto uguale al sopra descritto. Un poco di tale residuo venne trattato con cloruro di benzoile col metodo di Baumann e Schotten: il prodotto, che ne ottenni, cristallizzato da alcool, si presentò in aghi incolori, sottili, setacei, col p. f. 172° (costante). Gr. 0,1994 di sostanza dettero cc. 8,6 di azoto a 15° e 761 mm.:
in cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{17}NO$
N	5,12	4,87

Confermò l'identità così riscontrata il fatto che la mescolanza dei due benzoilderivati non mostrò alcuna depressione nel punto di fusione (172°). Inoltre trovai che ambedue i campioni di benzidrilammina davano un identico picrato caratteristico, che, cristallizzato da alcool, si presenta in prismetti gialli, brillanti, p. f. 202° con svolgimento di gas. Tanto questo derivato, quanto quello benzoilico, non conosciuti finora, che io mi sappia, servono molto bene a caratterizzare la benzidrilammina.

Azione dello joduro di metile sul sale sodico della benzofenonossima.

Questa esperienza venne eseguita più volte, operando così: la benzofenonossima (1 mol.) veniva sciolta nell'alcool metilico sufficiente, nel quale

(1) Cfr. Balsohn-Friedel, Bulletin Soc. chim., 33 pag. 587; Leuckart, Bach., Berl., Ber., 19, pag. 2129; Goldschmidt, Berl. Ber. 19, pag. 3233; Michaelis, Linow, Berl. Ber. 26, pag. 2168; etc.

avevo fatto sciogliere in precedenza il sodio (1 at.): collegando il recipiente con un buon refrigerante a ricadere, aggiungevo cautamente, agitando, lo joduro di metile (un lieve eccesso oltre al peso equimolecolare), poi bollivo a ricadere finchè il liquido assumeva reazione nettamente acida.

Allora distillavo via l'alcool, ed al residuo aggiungevo eccesso d'acqua. Si separava in tal modo un olio un po' giallognolo, che si solidificava lentamente ed infine si poteva ridurre in polvere: questa veniva spremuta alla pompa, lavata con acqua e seccata. Bollendola alcune volte con assai etere di petrolio, decantando questo dopo raffreddamento, ed infine spremendola alla pompa e lavandola con altro etere di petrolio, rimangono cristalli, che fondono poco nettamente a 74° in un liquido torbido, che si chiarifica verso 80°.

L'etere petrolico da essi decantato, riunito a quello di lavaggio, per mediocre concentrazione, dà una mescolanza di cristalli, che è facile di separare, decantandone le acque madri, scaldandoli leggermente con un po' di etere di petrolio e decantando nuovamente a caldo. Le acque madri dei primi cristalli e l'etere di lavaggio, concentrati insieme fortemente, forniscono cristalli p. f. 55° circa, che, convenientemente purificati come dirò in seguito, fondono infine a 60°: la piccola porzione di prodotto, che rimane indisciolta intiepidendo con l'etere petrolico, è costituita dalle sostanze a più alto punto di fusione e viene riunita, per la purificazione, a quella p. f. 74°.

Questa ultima porzione è costituita da un miscuglio di due sostanze, che è assai difficile di separare per cristallizzazione, anche adoperando diversi degli ordinarî solventi: accennerò qui, se non altro in quanto mi han servito ad orientarmi, ad alcuni tentativi di separazione con questo mezzo, nei quali mi son valso anche della scelta meccanica dei cristalli fatta in base alle loro diverse forme.

Cristallizzando tale miscuglio alcune volte da ligroina (quella a p. eb. da 80° a 90° mi sembrò la più adatta), potei isolare con relativa facilità la sostanza a punto di fusione più alto (108°): infatti, anche ricristallizzata dal medesimo solvente, mantenne il punto di fusione costante. Dalle acque madri concentrate ottenni cristalli aghiformi e scaglie con p. f. fra 97° e 105° e prismi tozzi, rifrangenti, p. f. 80° circa, contenenti probabilmente solvente di cristallizzazione.

Così pure con una accurata cristallizzazione sistematica, frazionata del miscuglio greggio da etere solforico potei isolare la sostanza p. f. 108° ed una porzione omogenea di cristallini prismatici tozzi, romboidali, rifrangenti con p. f. a 81° in liquido torbido, che diveniva limpido verso 87°: essi contenevano indubbiamente solvente di cristallizzazione, giacchè una piccola quantità di cristalli simili, dopo che furono polverizzati e seccati nel vuoto su acido solforico sino a peso costante, fusero nettamente a 100-101°; inoltre, scaldandoli sopra il punto di fusione fin verso 150°, svolgevano bolle gassose,

e, risolidificati per raffreddamento, fondevano allora a 101-102°. Dalle acque madri delle frazioni precedenti furono ottenute porzioni di cristalli con tutti i punti di fusione intermedî fra 80° e 108°: alcune fondevano a 92°, come indica Spiegler [1]: ma tutti questi cristalli non hanno il color giallo neppure pallido, che questo autore attribuisce al suo prodotto: tale colorazione non è affatto propria delle sostanze, ma è dovuta ad impurezze, che alcuni solventi non riescono ad allontanare da esse e che si accumulano nelle prime acque madri delle diverse frazioni, come olio giallo costituito probabilmente, in parte, da prodotti di decomposizione, e che per ora ho tralasciato d'esaminare.

Altre porzioni, formate da prismi allungati, fondevano intorno a 100°, assai vicino cioè al p. f. indicato da Ponzio e Charrier [2] (102°); ma è appunto la sostanza a p. f. 103°, che è difficile di ottenere pura anche con le più accurate cristallizzazioni, poichè il criterio del punto di fusione non è sicuro, presentandosi essa sotto due forme cristalline: quella con solvente di cristallizzazione (p. f. 80°-87°), cui ho accennato, e quella p. f. 103°, le quali molto spesso si separano contemporaneamente. Inoltre la sua solubilità è appena un po' maggiore di quella della sostanza p. f. 108°, ma per poco che si abbia fra mano una mescolanza di esse, ciò non stabilisce più una differenza sufficiente per una separazione netta e di notevoli quantità di sostanze pure.

Una tale separazione mi riuscì di raggiungere profittando del fatto osservato nel corso di queste esperienze, che la sostanza p. f. 108° è un po' solubile negli alcali, specialmente in soluzione acquoso-alcoolica, ed operando a freddo riprecipita inalterata, quando si renda acida la soluzione con acido acetico od anche con anidride carbonica: la sostanza p. f. 103° è invece del tutto insolubile in soda e pochissimo solubile in acqua. A tale scopo sciglievo il miscuglio in alcool, nella quantità appena sufficiente a freddo: aggiungevo potassa caustica metilalcoolica molto concentrata (in volume di $^2/_3$ circa di quello della soluzione), poi diluivo con acqua, fino a che un'ulteriore aggiunta di essa più non produceva altro intorbidamento. L'acqua infatti determina la separazione d'una sostanza, che subito si rapprende in cristalli: questi venivano raccolti su filtro alla pompa, lavati con acqua e seccati.

Il filtrato, per saturazione con anidride carbonica, divien prima lattiginoso, poi lascia separare un prodotto cristallino, che pure venne asciugato alla pompa, lavato bene con acqua, seccato: greggio, fondeva a 107°, ed è costituito integralmente da sostanza p. f. 108°.

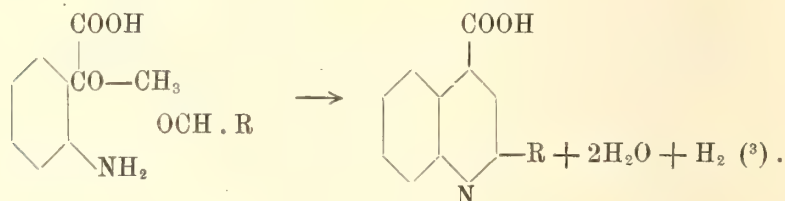
Quanto alla porzione separatasi diluendo con acqua, in generale è abbastanza pura; ma mi assicuravo su un campione che, nuovamente sciolta in

[1] Monatshefte 5 (1884) pag. 204.
[2] Gazzetta Chim. It., vol. XXXVII (1907), I, pag. 504.

alcali alcoolico concentrato, dopo diluizione e separazione dei cristalli desse un filtrato che non precipitasse ancora con acidi, e nel caso ripetevo i trattamento con alcali. Cristallizzandola da etere solforico ripetutamente, osservai che da soluzioni molto concentrate si separa a volte in prismi ben sviluppati, assai lunghi, raggruppati a stelle col p. f. 102°-103°, e che questi lasciati nelle acque madri, lentamente si disciolgono, mentre si formano e si accrescono cristalli prismatici, tozzi, brillanti, p. f. 80-87°, già descritti sopra come contenenti solvente di cristallizzazione: il più spesso, come ho accennato, le due forme cristalline si separano contemporaneamente. Purificata da tal solvente, fonde infine a 103°, quando sia ben seccata o a b. m. bollente, sul quale comincia per il solito a rammollire e finisce per ridursi in polvere asciutta, oppure tenendola nel vuoto su acido solforico ben polverizzata, per lungo tempo.

Chimica. — *Ricerche sulla reazione di Doehner.* Nota I di R. CIUSA [1], presentata dal Socio G. CIAMICIAN [2].

Come ha dimostrato Doehner, per azione di un'amina primaria aromatica sul miscuglio di un'aldeide ed acido piruvico si ottiene un acido cinconinico

$$C_6H_5NH_2 + CH_3-CO-COOH + OCH.R \longrightarrow C_9H_5N(COOH)-R + 2H_2O + H_2 \quad (^3).$$

Nel caso che l'amina impiegata sia la β-naftilamina, la reazione per il suo rendimento si presta assai bene a caratterizzare le aldeidi — escluse le materie zuccherine — ed a distinguerle dai chetoni [4].

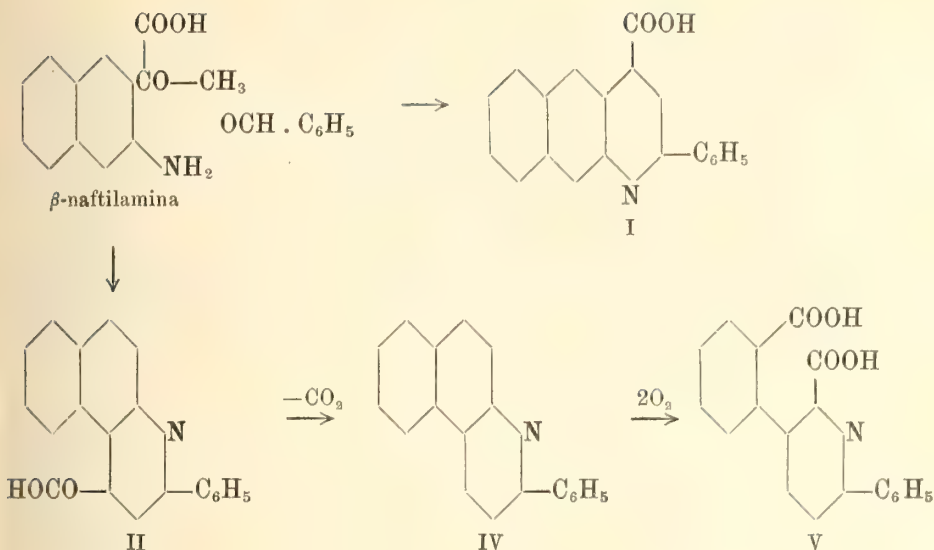
La costituzione degli acidi β-naftocinconinici così ottenuti non è però ancora stabilita con sicurezza, potendosi loro attribuire una formula antracenica I ed una fenantrenica II, mentre tale incertezza non esiste per gli acidi α-naftocinconinici che si ottengono impiegando l'α-naftilamina.

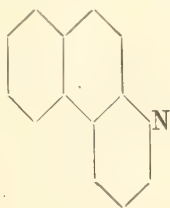
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna.
(2) Pervenuta all'Accademia il 4 settembre 1914.
(3) Ann., *249*, 119.
(4) Berichte, *27*, 352, 2020; vedi anche questi Rendiconti, XVI, 2ª, 499.

COOH | CO—CH₃ OCH . C_6H_5 NH₂ → COOH —C_6H_5 N I

β-naftilamina

↓

HOCO— N —C_6H_5 II $\xrightarrow{-CO_2}$ N —C_6H_5 IV $\xrightarrow{2O_2}$ COOH COOH N —C_6H_5 V

Doehner stesso ha cercato di risolvere la questione sottoponendo alla ossidazione tanto l'acido α-fenil-β-naftocinconinico I, II, quanto la base corrispondente. Nel caso che ai prodotti di condensazione si dovesse dare una struttura fenantrenica, si sarebbe dovuto ottenere dalla α-fenil-β-natfochinolina IV l'ac. difenilpiridindicarbonico V. Doehner accenna ad aver ottenuto, per ossidazione con permanganato in soluzione solforica, una sostanza di natura acida; ma non dà nè le proprietà fisiche nè il metodo di preparazione nè i dati dell'analisi. Tuttavia da Doehner stesso, e dagli altri autori, si ammette per gli acidi cinconinici in questione la formula fenantrenica, specialmente in seguito alle ricerche di Markwald sulle condensazioni chinoliniche [1]. Secondo questo autore, alla β-naftochinolina spetta la formula

N

Dopo numerosi tentativi son riuscito, per ossidazione della β-nafto-α-fenilchinolina, ad ottenere un'acido che all'analisi ha dato numeri concordanti con quelli richiesti dall'acido difenilpiridindicarbonico: col che la questione della costituzione degli acidi β-naftocinconinici, che si ottengono nella reazione di Dochner, mi pare completamente risolta.

[1] Willy Markwald, *Die Benzoltheorie*, Ahrens Samlung, II, 1. Ann., *272*, 331; *279*, 1.

Nella reazione di Doehner, contemporaneamente alla formazione dell'acido cinconinico si deve ammettere l'eliminazione di una molecola di idrogeno; una tale eliminazione si ha in molte reazioni analoghe, per esempio nella sintesi dei pirazoli: mentre però è noto che accanto ai pirazoli si formano le corrispondenti pirazoline, nel caso della reazione di Doehner non si ha alcuna idea sulla sorte della mol. di idrogeno.

I prodotti secondarii ottenuti da Doehner e da Borsche, e che furono creduti da principio come i prodotti di riduzione corrispondenti alle pirazoline, furono ultimamente riconosciuti da Borsche come derivati di α-β-dichetopirrolidine, ciò che permise a Borsche stesso di chiarire assai elegantemente il meccanismo della reazione.

In alcune Note precedenti io ho fatto osservare che nella preparazione dell'ac. α-fenil-β-naftocinconinico si ottiene come prodotto secondario una sostanza di natura acida che all'analisi ha dato numeri concordanti con quelli richiesti da un ac. diidro-α-fenil-β-naftocinconinico: è questa la prima volta che si riesce ad isolare nella reazione di Dochner prodotti di idrogenati.

Anche nella preparazione dell'ac. α-(p)-dimetilaminofenil-β-naftocinconinico si ottiene come prodotto secondario un prodotto biidrogenato. Le esperienze che spero di intraprendere nel prossimo anno accademico, diranno se la formazione di questi prodotti di riduzione di acidi β-naftocinconinici avviene sempre, qualunque sia l'aldeide di partenza. Sostituendo alla β-naftilamina l'α-naftilamina, non son per ora riuscito ad osservare alcun altro prodotto oltre l'acido α-naftocinconinico corrispondente all'aldeide impiegata.

Il miglior metodo per separare il prodotto idrogenato da quello non idrogenato, consiste nel filtrare a caldo il prodotto della reazione — l'acido β-naftocinconinico — che è insolubile anche a caldo nell'alcool; dalle acque madri della reazione si separa per raffreddamento il prodotto idrogenato. Debbo subito dire che assai probabilmente non si tratta di un unico prodotto ma bensì di un miscuglio di un diidro- e tetraidroderivato, che non si possono separare per semplice cristallizzazione dai diversi solventi, trattandosi di sostanze, assai verosimilmente, isomorfe.

Le ragioni per le quali ritengo che si tratti di prodotti di riduzione dell'ac. cinconinico fondamentale sono le seguenti:

1) Questo prodotto di riduzione si scioglie negli alcali, nell'ammoniaca, e nei carbonatl alcalini; la soluzione avviene meglio se la sostanza vien prima umettata con alcool.

2) Con solfato metilico in soluzione alcalina si ha assai facilmente un etere metilico.

3) Per ossidazione con permanganato iu ambiente alcalino si ottiene il prodotto non idrogenato: prodotto principale della reazione.

4) Per distillazione con calce sodata si ottiene la stessa α-fenil-β-naftochinolina che si ottiene nelle stesse condizioni dell'acido α-fenil-β-naftocinconinico.

Si potrebbe obiettare che questi prodotti secondarî contenessero il nucleo piridico ancora aperto e che la chiusura del nucleo avvenga nell'ossidazione e nel riscaldamento con calce sodata: data però la stabilità, di fronte agli acidi, di tali corpi, questo modo di vedere non mi pare sostenibile. Per avere un'idea sulla costituzione di questi prodotti di riduzione, e sulla posizione degli atomi d'idrogeno, ho fatto agire il cloruro di benzoile tanto sul prodotto di riduzione come sul suo etere metilico. Nel primo caso, dal miscuglio della reazione son riuscito ad isolare una sostanza di natura acida, dalla formula $C_{20}H_{17}O_2N$: ossia un acido tetraidro-β-nafto-α-fenilcinconinico. Secondo me, tale sostanza si trova preformata nel prodotto di riduzione; non son però riuscito ad isolare dalle acque madri della reazione l'altra parte meno idrogenata od un suo prodotto di trasformazione. Questo acido tetraidrogenato, per distillazione con calce sodata, fornisce la stessa base che si ha dall'acido non idrogenato.

Per azione del cloruro di benzoile sull'etere metilico ho ottenuto un derivato benzoilico; per saponificazione con potassa alcoolica, si elimina però solamente il gruppo metilico e si ottiene un acido benzoiltetraidro-β-nafto-α-fenilcinconinico $C_{27}H_{21}O_3N$. Evidentemente, anche l'etere metilico è un miscuglio del diidro- e del tetraidroderivato. La difficoltà colla quale si stacca il gruppo benzoilico sta certamente in relazione colla costituzione del composto tetraidrogenato.

Queste ricerche saranno continuate.

Chimica. — *Ricerche sulla reazione di Doebner*. Nota II di R. Ciusa e G. Buogo [1], presentata dal Socio G. Ciamician [2].

In questa Nota crediamo opportuno di comunicare i risultati sperimentali che si riferiscono alla Nota I sullo stesso argomento: nelle ricerche sulla costituzione della α fenil-β-naftochinolina siamo stati validamente aiutati dalla laureanda signorina Mima Marchi, ed in quelle sull'azione del cloruro di benzoile sul prodotto idrogenato e sul suo etere metilico dal dottor A. Milani. Ad entrambi porgiamo i nostri ringraziamenti.

Ossidazione della α-fenil-β-naftochinolina.

L'ossidazione fu tentata in varî modi: in ambiente acido con permanganato e con acido cromico; in ambiente alcalino con permanganato

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna.
[2] Pervenuta all'Accademia il 4 settembre 1914.

variando la concentrazione e la temperatura, sempre con risultati negativi. Si riesce allo scopo ossidando con permanganato, in soluzione acetonica: permanganato gr. 4, base gr. 2, acetone 400 cm³. La base si aggiunge alla soluzione acetonica del permanganato ed il tutto si fa bollire a ricadere sino a completo scoloramento. Il biossido di manganese formatosi si lava con acetone, e si estrae con acqua leggermente alcalina a caldo. Per aggiunta della quantità esatta di acido cloridrico diluito, precipita da questa soluzione l'acido difenilpiridindicarbonico che si cristallizza dal benzolo, col quale si combina.

$C_{19}H_{13}O_4N . C_6H_6$ Calcolato N: 3,52; Trovato N: 3,77; 3,87

Il composto col benzolo forma dei cristalli trasparenti ben conformati, fondenti a 195°.

Per riscaldamento a 100° perde una mol. di benzolo.

$C_{19}H_{13}O_4N$	Calcolato	C: 71,47;	H: 4,07
	Trovato	C: 70,97;	H: 4,53

Quest'acido si presenta sotto forma di una polvere bianca cristallina fondente a 198°.

Si scioglie negli alcali, nel carbonato sodico e nell'ammoniaca. Il sale d'argento si presenta come una polvere bianca che annerisce rapidamente.

Acido diidro-, e tetraidro-β-nafto-α-fenilcinconinico.

Come ho detto nella parte teorica e nella Nota precedente, se il miscuglio della reazione fra β-naftilamina, aldeide benzoica ed acido piruvico in alcool si filtra a caldo (dopo 2 ore di ebollizione) dall'acido β-nafto-α-fenilcinconinico formatosi, dalle acque madri si separa, per raffreddamento, il prodotto idrogenato. Per purificarlo, il prodotto, dopo lavato a lungo con alcool e con poco etere, vien cristallizzato dallo xilolo oppure da un miscuglio a parti uguali di acido acetico e alcool amilico. Fonde, come si disse, a 226° [1].

Etere metilico.

L'acido grezzo non cristallizzato si scioglie in potassa al 25 %, previa aggiunta di piccola quantità di alcool, ed alla soluzione si aggiunge solfato metilico badando di mantenere alcalino il mezzo: precipita così quasi subito l'etere metilico sotto forma di cristalli bianchi incolori. Cristallizzato sino a punto di fusione costante, dà, dopo seccato su acido solforico, dei numeri concordanti con quelli richiesti dall'etere metilico. Come si disse nella parte teorica, assai facilmente si tratta di un miscuglio dell'etere metilico dell'acido biidrogenato con quello dell'acido tetraidrogenato.

[1] Distillato con calce sodata quest'acido fornisce la α-fenil-β-nafto-chinolina; vedi Nota citata.

$C_{21}H_{17}O_2N$	Calcolato	C: 80,00;	H: 5,39;	N: 4,44
$C_{21}H_{19}O_2N$	"	C: 79,49;	H: 5,99;	N: 4,41
	Trovato	C: 79,65;	H: 6,10;	N: 5,07

Questo etere metilico cristallizza sotto forma di cristalli incolori, riuniti a rosetta, fondenti a 134°. Si scioglie facilmente nei diversi solventi organici: cristallizza assai bene dall'alcool.

Le soluzioni benzoliche sono leggermente fluorescenti.

Ossidazione ad acido α-fenil-β-naftocinconinico.

L'acido grezzo si sospende in acqua leggermente alcalinizzata con potassa; ed alla soluzione si aggiunge, lentamente ed agitando continuamente, una soluzione, satura a freddo, di permanganato, calcolando una molecola di ossigeno per ogni molecola di acido: si impedisce che il miscuglio della reazione si scaldi, raffreddando energicamente con acqua. Quando tutto il permanganato è aggiunto, si filtra dal biossido di manganese formatosi, ed al filtrato, che eventualmente si scolora con acido solforoso, si aggiunge acido solforico diluito. L'acido grezzo, che così precipita, si purifica trasformandolo prima nel sale sodico corrispondente: a tal fine il prodotto della reazione si scioglie a caldo in carbonato sodico; dopo filtrazione, per raffreddamento, cristallizza il sale sodico sotto forma di aghi bianchi lunghi, e che vien purificato cristallizzandolo ripetutamente dall'acqua.

All'analisi dà dei numeri concordanti con quelli richiesti dal sale sodico dell'acido α-fenil-β-naftocinconinico, già ottenuto e descritto da Dobener [1].

$C_{20}H_{12}O_2NNa \cdot 5H_2O$ Calcolato Na 5,54; Trovato Na 5,18

Per ottenere l'acido corrispondente allo stato di massima purezza abbiamo trovato conveniente sciogliere il sale sodico in molto alcool ed aggiungere alla soluzione la quantità necessaria di acido acetico glaciale. Si separa quasi subito l'acido α-fenil-β-naftocinconinico, insolubile in alcool, sotto forma di scagliette incolori lucenti.

$C_{20}H_{13}O_2N$	Calcolato	C: 80,26;	H: 4,35;	N: 4,65
	Trovato	C: 79,88; 80,10;	H: 4,93; 4,92;	N: 4,61

Fonde a 294°; il miscuglio di parti eguali di questo prodotto di ossidazione con l'acido α-fenil-β-naftocinconinico fonde alla stessa temperatura. Per avere un dato ulteriore sulla identità del prodotto d'ossidazione coll'acido fenilnaftocinconinico, ho preparato, di entrambi, l'etere metilico mediante il solfato metilico.

[1] Annalen, *249*, pag. 130.

Etere metilico del prodotto d'ossidazione.

$C_{21}H_{15}O_2N$ Calcolato C: 80,52; H: 4,79; N: 4,50: M: 317
Trovato C: 80,45; H: 5,32; N: 4,64; M: 302

Cristallizza dall'alcool sotto forma di aghetti bianchi, fondenti a 125°.

Etere metilico dell'acido α-fenil-β-naftocinconinico.

$C_{21}H_{15}O_2N$ Calcolato C: 80,52; H: 4,79; N: 4,50
Trovato C: 80,96; H: 5,02; N: 4,82

Fonde, come l'altro, a 125°: il miscuglio dei due eteri metilici fonde alla stessa temperatura.

Azione del cloruro di benzoile sul prodotto di riduzione.

Il prodotto idrogenato, cristallizzato da un miscuglio di alcool amilico ed acido acetico, fu sciolto in cinque volte il suo peso di piridina ed alla soluzione si aggiunse il cloruro di benzoile in proporzione di una molecola ad una molecola: dopo aver scaldato a b. m. per un quarto d'ora, il miscuglio fu versato in acqua fredda, e la sostanza gialla resinosa venne triturata con poco alcool. Rimase indisciolta una polvere cristallina che fu cristallizzata dall'acido acetico glaciale.

All'analisi ha dato dei numeri corrispondenti a quelli richiesti da un acido tetraidronaftofenilcinconinico.

$C_{20}H_{17}O_2N$ Calcolato C: 79,20; H: 5,61; N: 4,12
Trovato C; 79,01; H: 5,89; N: 4,69

Questo acido si presenta sotto forma di piccole squame bianchissime, fondenti a 232°. Si scioglie negli alcali, nel carbonato sodico e nell'ammoniaca. Il sale sodico cristallizza in laminette splendenti.

Distillato in calce sodata, fornisce la solita base fondente a 188°.

Azione del cloruro di benzoile sull'etere metilico.

Il cloruro di benzoile (1 mol.) fu fatto agire sull'etere metilico (1 mol.) sciolto in piridina. Come al solito, il miscuglio della reazione fu scaldato a b. m. per un quarto d'ora, e poi versato in acqua. La massa giallognola, sciolta in alcool bollente, lascia depositare per raffreddamento l'etere metilico inalterato: dalle acque madri si separa lentamente una sostanza cristallina bianca. Fu purificata cristallizzandola dall'alcool, in cui è assai poco solubile. Da 10 gr. di etere metilico si ottengono gr. 2,1 di derivato benzoilico.

Benchè cristallizzato sino a punto di fusione costante, le analisi diedero dei numeri troppo alti nel carbonio per il benzoilderivato dell'etere metilico

tetraidrogenato, e nell'idrogeno per un diedroderivato: siccome però per saponificazione si ottiene il benzoilderivato del tetraidroderivato, così io credo che il composto isolato dalla reazione su cloruro di benzoile ed etere metilico sia il derivato benzoilico dell'etere metilico dell'acido tetraidrogenato.

$C_{28}H_{21}O_3N$	Caloolato	C: 80,19;	H: 5,01;	N: 3,34
$C_{28}H_{23}O_3N$	"	C: 79,81;	H: 5,46;	
	Trovato	C: 80,44; 80,38;	H: 5,89; 5,95;	N: 3,60

Questo benzoilderivato cristallizza dall'alcool sotto forma di squamette incolori, fondenti a 211°.

Non reagisce nè con la fenilidrazina, nè con la p-nitrofenilidrazina.

Fu tentata la saponificazione facendolo bollire per 3 ore con potassa alcoolica al 7 %. Dopo ultimata la reazione, fu eliminata la maggior parte dell'alcool, ed al residuo sciolto in acqua si aggiunse acido solforico diluito: precipitò così una sostanza bianca polverulenta che fu cristallizzata dall'alcool. Le analisi conducono alla formula $C_{27}H_{21}O_3N$: si tratta quindi del derivato benzoilico dell'acido tetraidrogenato.

$C_{27}H_{21}O_3N$	Calcolato	C: 79,62;	H: 5,16;	N: 3,44
	Trovato	C: 79,50; 79,45;	H: 5,41; 5,58;	N: 3,79; 3,69

Questo acido si presenta sotto forma di aghetti incolori, fondenti a 221°. Poco solubile nei diversi solventi organici, si scioglie nel carbonato sodico a caldo (a freddo cristallizza il sale sodico) e nell'ammoniaca.

Bisognerà ritentare la saponificazione per staccare il gruppo benzoilico e vedere se si ottiene lo stesso acido tetraidrogenato che si riesce ad isolare dalla reazione fra cloruro di benzoile e l'acido idrogenato cristallizzato dal miscuglio di acido acetico e di alcool amilico. Così pure per ossidazione bisognerà vedere se è possibile di trasformare questo acido tetraidrogenato nel prodotto non idrogenato.

Acido idro-β-nafto-α-(p)-dimetilaminofenilcinconinico.

Dalle acque madri della reazione fra acido piruvico, β-naftalmina e benzaldeide, si separa, dopo filtrato a caldo l'acido β-nafto-α-(p-)-dimetilaminofenilcinconinico, una sostanza gelatinosa giallognola che si filtra stentatamente. Seccata in porcellana porosa, questa sostanza, che non son riuscito ad ottenere ben cristallizzata da alcun solvente, fu sciolta in ammoniaca diluita, e precipitata con acido acetico parimenti diluito, e seccata poi su acido solforico e potassa, sino a peso costante.

All'analisi si ottengono dei numeri che coincidono con quelli richiesti da un acido diadrogenato con una mezza molecola d'acqua.

$C_{22}H_{20}O_2N_2\,{}^1/_2H_2O$	Calcolato	C: 74,78;	H: 5,95;	N· 7,93
	Trovato	C: 74,86; 75,04;	H; 6,27; 5,73;	N: 7,80

Quest'acido è molto solubile nei diversi solventi; si scioglie negli acidi minerali anche diluiti; non si scioglie nell'acido acetico diluito a freddo; si scioglie nell'ammoniaca, nel carbonato sodico e nella potassa. Fonde a 275°.

Distillato su calce sodata, fornisce la base che Sachs [1] ottenne dall'acido non idrogenato. Fonde infatti a 246°.

Chimica-fisica. — *La fototropia nelle soluzioni.* Nota 1 di B. Foresti [2], presentata dal Socio E. Ciamician [3].

Mentre numerose sono le sostanze organiche che presentano, allo stato solido, proprietà fototropiche più o meno accentuate, non risulta dalla letteratura che un solo caso, osservato nel 1908 da J. Schmidt e H. Lupp [4], di una sostanza che possa dare soluzioni fototrope. Questi autori osservarono che soluzioni eteree, appena preparate, di difenantrolamina (rosso-brune), divengono giallo-chiare al sole, e riacquistano il colore primitivo tenendole allo scuro. Questi cambiamenti di colore possono essere ripetuti più volte, ponendo alternativamente la soluzione alla luce ed al buio: per lunga illuminazione rimane infine sempre giallo-chiara. Gli autori non accennano a proprietà fototrope o non fototrope di soluzioni della stessa sostanza fatte con altri solventi: tuttavia, avendo essi ottenuto la sostanza allo stato puro dall'alcool, parrebbe che il fenomeno non si verificasse in questo solvente.

Una reazione fotochimica reversibile, analoga a quella osservata da Schmidt e Lupp, ebbi occasione di notare sperimentando il contegno del benzalfenilidrazone in solventi diversi. Recentemente, H. Stobbe e R. Nowak [5] hanno studiato il comportamento, alla luce, del benzalfenilidrazone in soluzione alcoolica ed aceto alcoolica, dimostrando che l'arrossamento delle soluzioni non era dovuto ad una trasposizione del fenilidrazone provocata dalla luce, come avevano affermato Baly e Tuck [6], ma ad una ossidazione catalizzata dalla luce: infatti le soluzioni in atmosfera di gas indifferenti rimanevano incolore. Nel corso delle mie esperienze notai che le soluzioni ben-

[1] Berichte, *37*, pag. 1743.
[2] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Bologna.
[3] Pervenuta all'Accademia il 4 settembre 1914.
[4] Berichte, *41*, 4223.
[5] Berichte, *46*, 2887.
[6] Journ. of the Chem. Society, 988 (1906).

zoliche si comportavano in modo perfettamente simile a quello delle soluzioni alcooliche studiate da Stobbe e Nowak; l'unica differenza era che l'ossidazione, in benzolo, si compiva più rapidamente.

Nessun cambiamento di colore si constatava tenendo le soluzioni fuori dal contatto dell'aria.

Il fatto nuovo che mi si presentò è questo: che la soluzione benzolica (1-2 gr. di sostanza per ogni 100 cc. di benzolo), appena preparata, lasciata in contatto con pochissima aria ([1]) e alla luce diffusa, in un tempo che varia da 24 a 48 ore, comincia a colorarsi in roseo e diviene fototropa. Difatti, la soluzione, esposta al sole, muta il color roseo in giallo-citrino-chiaro in brevissimo tempo (15 - 30 minuti secondi); ritirata all'ombra, riacquista il colore primitivo in 10-15 minuti primi.

Tali cambiamenti di colore si possono ripetere moltissime volte: ottenni delle soluzioni che poterono riprodurre il fenomeno più di una volta al giorno e per parecchi mesi di seguito. Non si deve credere, per altro, che tale soluzione non si « stanchi ».

Lasciandola esposta per qualche ora al sole essa perde la proprietà fototropica, giacchè resta sempre colorata in giallo-chiaro, anche tenuta poi al buio per molto tempo ([2]).

L'assoluta mancanza di ossigeno non consente che la soluzione diventi fototropa: un eccesso di ossigeno, invece, fa perdere alla soluzione la sua fototropia: si intensifica sì il colore roseo, ma contemporaneamente meno sensibili si fanno i cambiamenti di colore prodotti dalla luce, annullandosi poi completamente dopo un certo tempo.

Non si deve dare importanza al fatto che il fenilidrazone, diversamente dalla difenantrolamina, sia fototropo allo stato solido.

La sostanza che nel caso da me studiato può dare soluzioni fototrope, non è il fenilidrazone, sì bene un derivato di ignota costituzione; infatti la soluzione, per divenire fototropa, ha bisogno di una certa quantità di ossigeno e di un certo tempo. Ma se, in luogo del fenilidrazone appena preparato, si adoperi del fenilidrazone alterato ([3]), si ottiene una soluzione rosea, immediatamente fototropa. Per il fatto dell'essere in codesta alterazione messa in libertà alquanta aldeide benzoica, la cui influenza sulle autossidazioni è ben nota ([4]), mi parve interessante di sperimentare l'azione della benzaldeide

([1]) Per gr. 0,4242 di sostanza sciolta in 14 cc. di benzolo furono sufficienti gr. 0,000084 di ossigeno perchè la soluzione diventasse debolmente fototropa.

([2]) Si può ripristinare la fototropia lasciando entrare un altro poco di aria.

([3]) Il fenilidrazone allo stato solido, anche tenuto in recipiente chiuso, si altera arrossandosi lievemente ed emanando un forte odore di aldeide benzoica. Questo arrossamento non ha niente a che vedere con la forma B.

([4]) Cfr. C. Engler e J. Weissberg, *Kritische Studien über Vorgänge der Autoxidation*, Braunschweig 1904; F. Weigert, Berichte, *46*, 815; H. Staudinger, Berichte, *46*, 3530, 3535.

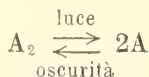
sopra soluzioni di fenilidrazone appena preparato. I risultati delle esperienze furono questi:

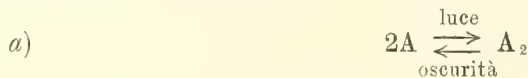
a) Soluzione con pochissimo ossigeno e aldeide benzoica in tracce.	Fototropia accentuata.
b) Soluzione con pochissimo ossigeno e aldeide benzoica in quantità maggiori.	Si colora in arancio bruno, senza divenire fototropa.
c) Soluzione in atmosfera di CO_2, N con aldeide benzoica.	Id. id.

Di più: soluzioni benzoliche di benzalfenilidrazone, completamente anidre, non divengono fototrope anche in contatto di poca aria, rimanendo sempre colorate in giallo-citrino; ma se si aggiungono tracce di benzaldeide, la soluzione diviene fototropa. Probabilmente, solo in presenza di umidità l'ossigeno può liberare la benzaldeide: forse anche, mancando in ambiente anidro l'azione idrolizzante dell'acqua sul benzalfenilidrazone, la soluzione viene a trovarsi priva di quelle tracce di aldeide che tanto influiscono sulla fototropia. Tutto ciò fa pensare che a produrre la sostanza fototropa intervengano due fasi: la prima rappresentata dalla messa in libertà dell'aldeide: la seconda dall'azione combinata dell'ossigeno e dell'aldeide, azione dalla quale si origina la sostanza fototropa.

Esperimentato il benzolo, cercai di ottenere soluzioni fototrope con altri solventi: il risultato fu che solo il toluolo e lo xilolo si comportavano come il benzolo; tutti gli altri diedero soluzioni più o meno gialle o violette, non fototrope.

Ultimamente M. Padoa e T. Minganti [1] hanno dimostrato, con misure delle velocità delle reazioni di coloramento e scoloramento di sostanze fototrope solide, che l'equilibrio tra le due forme A e B può essere rappresentato dall'equazione:

$$A_2 \underset{\text{oscurità}}{\overset{\text{luce}}{\rightleftarrows}} 2A$$

Si tratterebbe dunque di un'azione spolimerizzante esercitata dalla luce. Ora, se si pensa che la luce produce per le sostanze fototrope solide sempre un abbassamento del tono del colore, e che nel caso da me studiato viene invece prodotto un innalzamento, e che la soluzione fototropa conserva i suoi caratteri anche in atmosfera di gas inerti [è dunque da escludere una autossidazione e riduzione che Stobbe e Mallison [2] ammetterebbero in certi casi di fototropia allo stato solido], diventa probabile ammettere un'azione della luce rappresentabile dalla seguente espressione:

$$a) \qquad 2A \underset{\text{oscurità}}{\overset{\text{luce}}{\rightleftarrows}} A_2$$

[1] Questi Rendiconti, XXII, 2°, pag. 500.
[2] Berichte, *46*, 1226.

E che un tal modo di pensare non sia privo di fondamento, è provato dal contegno della soluzione allo spettroscopio. Come si vedrà in seguito, la luce agisce sulla soluzione fototropa restringendo la regione dell'assorbimento. E poichè Jones e Uhler [1] hanno ammesso che, coll'aumentare della complessità delle molecole disciolte, diminuisce il numero delle lunghezze d'onda che quelle possono assorbire, è logico di ammettere anche nel caso presente una dipendenza tra complessità molecolare e spettro di assorbimento: dipendenza che starebbe in favore dell'espressione (a) precedentemente ammessa.

Spettri di assorbimento. — Prima di studiare il rapporto esistente tra l'azione fotochimica e le varie lunghezze d'onda che costituiscono lo spettro visibile, stimai conveniente di esaminare la soluzione allo spettroscopio prima e dopo la trasformazione fototropica [2]; e ciò perchè l'azione fotochimica è in istretta relazione coll'assorbimento.

Uno strato di cm. 40 di una soluzione di 0,5 gr. di sostanza per 100 cc. di benzolo, fu posto tra la fenditura di uno spettroscopio e una sorgente di luce a spettro continuo (rete di Auer). I raggi luminosi erano resi paralleli all'asse ottico dello strumento mediante opportuno condensatore. La soluzione nella forma stabile al buio (rosea), come il suo colore poteva far prevedere, mostrò di assorbire, in modo continuo, il violetto, il bleu e tutto il verde. L'assorbimento continuo cominciava a manifestarsi intorno ai 550 $\mu\mu$, e si estendeva fino alle ultime regioni dello spettro visibile. Il tubo contenente la soluzione fu quindi illuminato da un fascio di raggi solari diretto perpendicolarmente all'asse ottico dello strumento. Compiuta la trasformazione fototropica, l'assorbimento si spostò in modo da cominciare intorno ai 510 $\mu\mu$ invece che ai 550 $\mu\mu$. In queste condizioni di esperienza non si notarono altre modificazioni dello spettro di assorbimento: certo è che la più notevole conseguenza dell'azione fotochimica consiste nel rendere la soluzione permeabile a più di una metà dei raggi verdi [3]. Per questo era da prevedersi che una buona parte dell'azione dovesse attribuirsi alla regione verde dello spettro.

Influenza della lunghezza d'onda. — L'azione delle varie luci fu sperimentata seguendo le indicazioni del Plotnikow [4], e cioè sperimentando separatamente con determinati gruppi di lunghezza d'onda ottenuti mediante filtri di luce costruiti « ad hoc ». Questi consistevano in soluzioni acquose

[1] Am. Chem. Journ., *37*, 126.

[2] La mancanza di uno spettrofotometro mi ha impedito uno studio più esatto e quantitativo.

[3] Secondo la tabella riportata a pag. 274 del libro « Photochemische Versuchstechnik », Leipzig, 1912, di J. Plotnikow, il verde è compreso tra $\mu\mu$ 546, 1 e $\mu\mu$ 501, 6: il giallo, tra $\mu\mu$ 569, 6 e $\mu\mu$ 610, 2.

[4] Op. cit.

di sostanze organiche a concentrazione determinata. Prima di sperimentare, le singole soluzioni venivano esaminate allo spettroscopio. Le fiale fototrope che si esaminavano erano tuffate in un bicchiere in modo da lasciare uno strato assorbente di soluzione di spessore uguale a quello esaminato spettroscopicamente: il tutto veniva esposto alla luce del sole.

Nella seguente tabella raccolgo i risultati:

Sostanze coloranti	Lunghezze d'onda non assorbite in $\mu\mu$	Colore della soluzione fototropa
Crisoidina (soluzione conc.)	682 - 625	roseo
Crisoidina (soluzione dil.)	682 - 582	roseo (con qualche sfumatura aranciata)
Crisoidina e nitrosodimetilanilina . . .	672 - 558	roseo giallo
Verde brillante e nitrosodimetilanilina .	568 - 502	giallo citrino
Verde brillante e violetto in cristalli .	505 - 442	giallo oro
Violetto in cristalli	475 - 400	giallo roseo.

Come si vede, l'azione massima è compresa tra $\mu\mu$ 568 e $\mu\mu$ 502: diminuisce assai rapidamente procedendo da $\mu\mu$ 558 a $\mu\mu$ 582; al di là si può trascurare. Invece, procedendo da $\mu\mu$ 502 a lunghezze d'onda minori, l'azione diminuisce gradualmente senza annullarsi.

È da notare che, perchè si stabilisse l'equilibrio nella soluzione, ossia si eguagliassero le velocità di coloramento e di scoloramento, erano necessarii due o tre minuti di tempo. Analoghe esperienze, modificando opportunamente il precedente dispositivo, furono fatte adoperando filtri costituiti da soluzioni acquose di sali inorganici sovrapposte a soluzioni di sostanze coloranti organiche [1]. Non essendo noti i coefficienti di estinzione di tutte le soluzioni che si adoperavano, non mi è stato possibile costruire dei filtri coi quali si potesse variare a piacere la lunghezza d'onda tenendo costante la intensità della luce.

Coefficienti di temperatura delle velocità di coloramento e di scoloramento. — Il metodo adoperato per la misura di questi coefficienti, fu quello già suggerito da M. Padoa e G. Tabellini [2] e che consiste nel misurare i tempi necessarii perchè a temperature diverse si compiano uguali modificazioni di colore della sostanza fototropa. È opportuno, per avere risultati attendibili, scegliere due colori campione che non siano troppo lontani: e ciò non mi fu difficile, mescolando opportunamente soluzioni di crisoidina e tropeolina. Ecco i risultati ottenuti per le velocità di scoloramento:

Temperatura	Tempo (secondi)	
20°-21°	13	medie di 3 esperienze.
56°	7	

da cui si calcola un coefficiente di temperatura di circa 1,17.

(1) H. Landolt, Berichte, *27*, 2872.

(2) Questi Rendiconti, XXI, 2°, 188.

Per un'altra esperienza sulla stessa soluzione si scelsero altre tinte campione comprese tra i colori limiti e si ottennero i seguenti dati:

Temperatura	Tempo (secondi)
22°	55
30°	46
42°	40
55°	35

da cui si calcola un coefficiente di temperatura uguale a 1,16 circa, che risulta come media di tre valori calcolati di 10 in 10 gradi:

20° - 30°	1,20
30° - 40°	1,17
40° - 50°	1,12

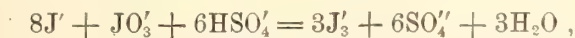
Le sconcordanze che si riscontrano in questi tre valori sono da imputarsi agli errori sperimentali che non si possono evitare in misure colorimetriche.

Furono eseguite altre esperienze del genere sopra soluzioni più diluite, e si ottennero risultati che si aggiravano intorno a 1,19. Tutti questi valori del coefficiente di temperatura, sono compresi tra quelli che caratterizzano le reazioni fotochimiche (1,04 — 1,42); eccone alcuni che si avvicinano di più dal valore da me trovato:

Ozono + cloro (come catalizzatore)	1,17	(Weigert)
Acido ossalico e cloruro mercurico	1,19	(Eder e Valenta)
Anidride solforosa + ossigeno	1,20	(Cohen e Becker)
Antracene → diantracene	1,21	(Luther e Weigert)
Idrogeno + cloro	1,21	(Bevan).

Per il coefficiente di temperatura della reazione di coloramento era da aspettarsi, analogamente a risultati già ottenuti da misure compiute su sostanze fototrope solide [1], un valore poco inferiore a 2. Invece *la velocità di reazione si mostrò indipendente dalla temperatura*, avendo ottenuto sempre, in esperienze diverse ed a più o meno grandi intervalli di temperatura, un valore del coefficiente presso a poco uguale all' unità.

Ciò non deve meravigliare troppo quando si pensi che recentemente A. Skrabal e S. R. Weberitsch [2] hanno trovato per il coefficiente di temperatura della reazione:

$$8J' + JO_3' + 6HSO_4' = 3J_3' + 6SO_4'' + 3H_2O\ ,$$

un valore minore dell'unità.

[1] Padoa e Tabellini, questi Rendiconti, loc. cit.
[2] Berichte, *47*, 117.

Da tutte queste esperienze risulta che tanto le relazioni esistenti tra lunghezza d'onda e fototropia [1], quanto quelle tra velocità di reazione e temperatura riscontrate nella fototropia dei corpi solidi, non sono le stesse che valgono per questo caso di fototropia allo stato liquido [2].

Chimica. — *Scissione della decaidrochinolina nei suoi antipodi ottici* [3]. Nota II di L. Mascarelli e F. Nigrisoli, presentata dal Socio G. Ciamician [4].

Come già uno di noi faceva osservare [5], non solo i derivati della decaidronaftalina presentano una costituzione, che non permette l'esistenza di tutti gli stereoisomeri prevedibili della teoria, ma molti altri composti dovevan mostrare la stessa particolarità. Se uno dei due atomi di carbonio centrali 9 e 10 (vedi, per le notazioni, loc. cit.) diventa asimmetrico in seguito alla presenza di gruppi sostituenti nei nuclei, anche l'altro diventa asimmetrico e, a causa della esistenza di due nuclei, di cui fanno parte contemporaneamente i due carboni detti, se l'un carbonio assume rotazione positiva, l'altro deve assumerla negativa.

Di conseguenza, le sostanze binucleari, che contengono i due carbonii centrali asimmetrici, possono esistere solo in due forme attive, anzichè in quattro, come vorrebbe la teoria: $2^2 = 4$. E cioè sono capaci di esistenza reale solo gli isomeri A e B; non C e D

	A	B	C	D
C_9	+	—	+	—
C_{10}	—	+	+	—

pei quali sarebbe richiesta la formazione di nuclei contorti: ciò che già abbiam visto (loc. cit.) non potersi ammettere, perchè contrario alla stabilità del complesso ciclico.

La decaidrochinolina è una sostanza binucleare, che soddisfa alla condizione di avere solo i due carbonii centrali asimmetrici. Già in questo stesso laboratorio Veneziani aveva intrapreso ricerche per la scissione di questa

[1] Liebig's Annalen, *359*, 1.

[2] Queste ricerche saranno estese, in una seconda Nota, anche al caso della difenantrolamina.

[3] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

[4] Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1914.

[5] L. Mascarelli, *Sulle due forme del decaidro-β-naftolo*, Rend. Acc. dei Lincei (1911), II, 223; Gazz. ch. it. (1912), II, 12.

base (¹): la piccola quantità di sostanza gli permise di dimostrare, che la base sintetica è scindibile in due antipodi ottici, ma non di stabilirne le costanti fisiche. Noi abbiamo completato le ricerche, perchè costituiscono il complemento di altre, che stiamo compiendo su varie sostanze, che si possono riferire al medesimo tipo di asimmetria molecolare.

Nella serie delle idrochinoline sono già state fatte parecchie scissioni di antipodi ottici, specie da ricercatori inglesi; però non ci è noto che esse riguardino il caso in cui la attività ottica sia prodotta dai due carbonii centrali 9 e 10.

Noi ci preparammo gr. 19,3 di decaidrochinolina pura (p. f. 48°,5; p. eb. 203-205° a 760^{mm} su potassa fusa); essi vennero neutralizzati con acido cloridrico (p. f. del cloridrato 276-277°) e poi trattati con la quantità stechiometrica di bromocanforsulfonato d'argento. Operando convenientemente (vedi parte sperimentale), potemmo isolare i due antipodi ottici colle seguenti caratteristiche:

	p. f.	p. eb.	$[\alpha]_D^{25}$	$[M]_D^{25}$
d-decaidrochinolina	75-76°	200-02° a 760^{mm}	+ 4°.81	+ 6°.69
l-decaidrochinolina	74-75°	200-01° »	— 4°.5	— 6°.3
cloridrato di destro	302-03°	—	—	—
cloridrato di levo	304-05°	—	—	—

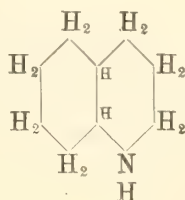
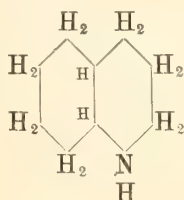
La miscela a parti uguali di base destro e levogira fondeva a 48°.5: gli antipodi quindi fondono a circa 27° più alto della base inattiva.

La miscela a parti uguali dei cloridrati degli antipodi fondeva a 274-75°, che è la temperatura di fusione del cloridrato della base sintetica. Anche i cloridrati degli isomeri attivi fondono parecchio più alto del cloridrato inattivo.

La difficoltà di ottenere il *d*-bromocanforsulfonato di *l*-decaidrochinolina puro (vedi parte sperimentale) dipende con ogni verosimiglianza dalla esistenza di forme isomeriche dell'acido *d*-bromocanforsulfonico; ma di ciò diremo in una prossima Nota.

Per conseguenza la decaidrochinolina, è da ritenersi come un prodotto racemico scindibile in due antipodi corrispondenti ai tipi A e B, ai quali spettano le costituzioni:

H_2 H_2 — H_2 H H_2 — H_2 H H_2 — H_2 N H

H_2 H_2 — H_2 H H_2 — H_2 H H_2 — H_2 N H

(¹) Rend. Accad. Lincei (1913), II, 155.

Anche qui, come già abbiam visto a proposito del decaidronaftolo (loc. cit.), gli isomeri prendono origine dal modo con cui viene colmato il doppio legame centrale nel processo di idrogenazione: non essendo indifferente se l'idrogeno rompa il legame doppio centrale a destra o a sinistra del piano che, nel primitivo prodotto non saturo, conteneva i due nuclei.

È evidente che nelle stesse condizioni di asimmetria molecolare si trovano la decaidroisochinolina ed i suoi derivati, come pure gli indoli completamente idrogenati, giacchè, se le tetraidrochinoline sono gli omologhi nel nucleo (Ringhomologe) dei diidroindoli, le decaidrochinoline lo sono degli ottoidroindoli, ecc.

Parte sperimentale.

La decaidrochinolina fu da noi preparata seguendo esattamente le indicazioni di Skita ([1]), cioè per riduzione della chinolina con idrogeno in presenza di platino colloidale; metodo che è certamente assai semplice e rapido per ottenere in buona quantità la detta base. Abbiamo avuto occasione di notare come non tutte le operazioni di riduzione riescano quantitative: la riduzione fino a tetraidrochinolina avviene facilmente, ma poi prosegue stentatamente e spesso s'arresta. Immaginando che nel primo periodo di riduzione fino a tetraidroderivato il platino potesse aver perduto la sua attività, abbiamo provato a sottoporre alla riduzione la tetraidrochinolina con platino colloidale preparato al momento, ma non abbiamo avuto risultato migliore. Le cause di questo ancora ci sfuggono [troviamo ora, in un resoconto della Chemiker Zeitung ([2]) che anche lo Skita ha recentemente osservato lo stesso fatto.

La separazione dei due antipodi si fece salificando la decaidrochinolina con acido *d*-bromocanforsulfonico e separando per cristallizzazione frazionata i due sali.

d-bromocanforsulforato di d-decaidrochinolina. — Dalle prime concentrazioni si ebbero cristalli fondenti a 235-238°; ricristallizzati dall'acqua, si riottennero lunghi aghi translucidi, assai fragili, dal p. f. 239-240°. Cristallizzano anidri, ed hanno la composizione centesimale corrispondente al bromocanforsulfonato di decaidrochinolina. Questo sale è solubile a caldo in alcool etilico e metilico; è molto solubile in acido acetico e cloroformio, pochissimo in benzolo, acetone, etere acetico.

Determinazione del potere rotatorio: in soluzione acquosa e in tubo di 2 decimetri:

([1]) Ber. d. d. chem. Ges. *45*, 3593 (1912).

([2]) Chemiker Zeitung (1914), 605.

	I	II	III	IV	V
Concentrazione	2.03	1.02	0.82	0.81	0.80
α	$+\ 2^\circ.82$	$+\ 1^\circ.46$	$+\ 1^\circ.16$	$+\ 1^\circ.14$	$+\ 1^\circ.16$
$[\alpha]_D^{25}$	+ 69.53	+ 71.54	+ 70.98	+ 71.90	+ 72 26
$[M]_D^{25}$	+ 313.1	+ 322.1	+ 319.6	+ 323.8	+ 325.4

per cui, in media,

$$[\alpha]_D^{25} + 71^\circ.06 \quad ; \quad [M]_D^{25} + 320^\circ.0\,.$$

d-decaidrochinolina. — Dal predetto sale venne posta in libertà la base, estraendo con etere il liquido fortemente alcalino per idrato potassico: l'olio incoloro ottenuto, subito solidificò in aghi bianchi, lunghi parecchi centimetri. Venne distillato su potassa fusa, e si ebbero gr. 3 di liquido bollente a 200-202° a 760^{mm}, che tosto solidificò in massa bianca compatta, fondente a 75-76° dopo lieve contrazione a 70° (azoto trovato: 9.82 °/₀; calcolato per $C_9H_{17}N$: 10.09 °/₀).

Determinazione del potere rotatorio: in soluzione alcoolica (data la poca solubilità in acqua) e in tubo da 2 decimetri:

	I	II	III	IV
Concentrazione	2.84	3.20	3.55	4.00
α	$+\ 0^\circ.26$	$+\ 0^\circ.32$	$+\ 0^\circ.35$	$+\ 0^\circ.38$
$[\alpha]_D^{25}$	+ 4.57	+ 5.00	+ 4.92	+ 4.75
$[M]_D^{25}$	+ 6.36	+ 6.95	+ 6.85	+ 6.61

per cui, in media,

$$[\alpha]_D^{25} + 4^\circ.81 \quad ; \quad [M]_D^{25} + 6^\circ.69\,.$$

La *d*-decaidrochinolina fonde a circa 27° più alto della base sintetica. Ha reazione alcalina forte, odore che ricorda quello delle basi grasse e fuggevolmente quello di menta; attira l'umidità e l'anidride carbonica; è solubilissima in etere, alcool, negli ordinarî solventi organici, assai poco in acqua.

Cloridrato di d-decaidrochinolina. — Si ha evaporando la soluzione cloridica della base: dall'acqua cristallizza in cristalli compatti, trasparenti, grandi, fondenti a 303-304° con lieve imbrunimento: se non sono perfetta-

mente puri, anneriscono verso i 290° e si trasformano in liquido nero a 302-303°. Il suo potere rotatorio in soluzione acquosa è assai debole.

d-bromocanforsulfonato di l-decaidrochinolina. — Procedendo nella concentrazione delle acque madri, da cui venne separato il *d*-bromocanforsulfonato di *d*-decaidrochinolina, il liquido si fa sempre più denso: dalla massa gommosa si deposita una polvere bianca cristallina (ultime porzioni del sale precedente); dopo parecchi giorni tutta la massa si rapprende in squame cristalline. Alcune prove ci mostrarono, che per purificare questa parte più solubile, era vantaggioso di rimettere prima in libertà la base e poi di nuovo salificarla con acido bromocanforsulfonico, ciò che venne fatto. Ottenemmo una prima frazione di cristalli compatti, trasparenti, i quali rammollivano a 155°, e fondevano a 165-167°; per ulteriore concentrazione delle acque madri avemmo solo più della polvere microcristallina con punti di fusione non netti. Potemmo avere parecchie frazioni cristalline con punti di fusione non ben definiti, fra 170 e 200° (vedi prossima Nota), sciogliendo il residuo gommoso (che si ebbe eliminando tutta l'acqua a b. m.) nella minor quantità possibile di alcool assoluto, e precipitando frazionatamente con etere ordinario. Una di queste frazioni cristalline, rammollentesi a 175° e fondente a 192°, diede all'analisi i valori richiesti pel bromocanforsulfonato di decaidrochinolina e pel potere rotatorio (in soluzione acquosa, tubo di 2 dm.):

	I	II	III
Concentrazione	3.94	3.71	3.67
α	+ 4°.85	+ 4°.56	+ 4°.48
$[\alpha]_D^{25}$	+ 61.55	+ 61.45	+ 60.96
$[M]_D^{25}$	+ 277.2	+ 276.7	+ 274.5

ed in media:

$$[\alpha]_D^{25} + 61°.3 \quad ; \quad [M]_D^{25} + 276°.0 .$$

l-decaidrochinolina. — Dal sale precedente venne posta in libertà la base, come è detto a proposito della *d*-decaidrochinolina. Distillando su potassa fusa, si ebbe un liquido incoloro, rifrangente, che bolliva a 200-201° e 760^{mm} e che, per raffreddamento, subito si rapprendeva in massa cristallina fondente a 74-75° dopo rammollimento a 70° (azoto trovato: 9.86; calcolato per $C_9H_{17}N$: 10.09 %).

Determinazione del potere rotatorio: in soluzione alcoolica e tubo di 2 dm.:

	I	II	III
Concentrazione	7.31	5.51	2.75
α	$-0\overset{\circ}{.}67$	$-0\overset{\circ}{.}50$	$-0\overset{\circ}{.}24$
$[\alpha]_D^{25}$	— 4.58	— 4.54	— 4.35
$[M]_D^{25}$	— 6.37	— 6.32	— 6.05

Cloridrato di l-decaidrochinolina. — Si ha dall'acqua cloridrica in tabule dure, trasparenti, che anneriscono a 300° e fondono a 305°. Il suo potere rotatorio in soluzione acquosa è assai debole.

In queste ricerche, dopo che sono stati separati i sali predetti ed altre frazioni di cui diremo in una prossima Nota, rimane un residuo gommoso abbondante, che mostra debole tendenza a cristallizzare e che venne per ora trascurato, non essendo noi riusciti a purificarlo.

Chimica. — *Scissione della decaidrochinolina nei suoi antipodi ottici.* Nota III di L. MASCARELLI [1], presentata dal Socio G. CIAMICIAN [2].

Abbiamo fatto osservare, nella Nota II [3], che l'isolare il *d*-bromocanforsulfonato di levo-decaidrochinolina dalle acque madri, da cui fu già separato il corrispondente sale di destro-decaidrochinolina, offre alcune difficoltà. Infatti le varie frazioni cristalline, che allora si ebbero, presentavano i seguenti caratteri:

	Solvente di cristallizzazione	Punto di fusione	Concentrazione in soluzione	$[\alpha]_D^{25}$	$[M]_D^{25}$	p. f. del cloridrato	p. f. della miscela col cloridrato di destra
1	alcool + etere	200-205°	3.94 (acquosa)	+ 61.55	+ 277.2	303°	274-75°
2	» »	175-192	3.71 (id.)	+ 61-45	+ 276.7	302	» »
3	» molto etere	175-191	3.67 (id.)	+ 60.96	+ 274.5	303	274-76
4	» poco etere	172-173	1.75 (id.)	+ 67.48	+ 303.9	302	274-77
5	acqua	171-175	4.60 (id.)	+ 67.41	+ 303.5	—	—
6	»	165	1.74 (id.)	+ 68.85	+ 310.1	304	274-80
7	»	172-178	2.06 (id.)	+ 59.04	+ 265.9	(250-270°)	—
8	alcool + etere	170-178	3.77 (alcool)	+ 74.83	+ 336 9	—	—
	» »	»	2.91 (id.)	+ 74.63	+ 336.0	—	—
	» »	»	1.46 (id.)	+ 78.21	+ 352.2	—	—
9	acqua	171-175	6.28 (id.)	+ 76.62	+ 345.0	—	—
	»	»	4.98 (id.)	+ 77.52	+ 349.1	—	—
10	»	»	5.56 (id.)	+ 73.93	+ 332.9	—	—
	»	»	2.78 (id.)	+ 73.30	+ 330.1	—	—

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Cagliari.

[2] Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1914.

[3] Rendiconti Acc. Lincei, 1914, II, pag. 276.

Tutte queste frazioni avevano la composizione corrispondente a quella del bromocanforsulfonato di decaidrochinolina, ciò che fu accertato raccogliendo in acido cloridrico titolato la base distillante col vapor d'acqua del prodotto alcalinizzato con idrato di bario. Tutte le porzioni, di cui si potè determinare il potere rotatorio della base liberata, mostrarono che questa era levogira.

Consultando i valori riportati nella tavola, si nota essenzialmente che i punti di fusione non sono ben netti, e che non tutte le frazioni, aventi punti di fusione quasi uguali, posseggono lo stesso potere rotatorio.

Noi abbiamo ritenuto (loc. cit.) come carattere proprio del *d*-bromocanforsulfonato di levo-decaidrochinolina il p. f. 175°;

$$[\alpha]_D^{25} + 61°,3 \;;\; [M]_D^{25} + 276°,0$$

e questo, non solo perchè il sale permette di isolare la base levogira con tutti i caratteri che si addicono all'antipodo sinistro, ma anche perchè è la frazione principale e perchè i valori trovati stanno in buon accordo con la regola trovata da Pope e Read (1) a proposito dell'acido bromocanforsulfonico, cioè che, mentre il potere rotatorio molecolare (in soluzioni acquose) dei sali *l*-base + *d*-acido può essere calcolato con grande approssimazione dai poteri noti dei loro ioni, altrettanto non si può fare coi sali in cui gli ioni sono dello stesso segno.

Nel caso nostro si calcola pel *d*-bromocanforsulfonato di *l*-decaidrochinolina:

$[M]_D^{25}$ dello ione acido	+ 279°,0
» della levo-base (media)	— 6°,5
» del sale	+ 272°,5

valore che concorda abbastanza bene con quello trovato sperimentalmente, + 276,0, ancor che, per la poca solubilità della base in acqua, il valore surriportato si riferisca alla soluzione alcoolica.

Simile buona corrispondenza non si ha invece pel *d*-bromocanforsulfonato di *d*-decaidrochinolina, poichè abbiamo:

$[M]_D^{25}$ dello ione acido	+ 279°,0
» della destro-base	+ 6°,5
» del sale	+ 285°,5

mentre sperimentalmente si trovò + 320°.0.

L'esistenza di varie frazioni cristalline con potere rotatorio diverso e punti di fusione non netti fa pensare ad una possibile formazione di cristalli

(1) Soc., *101*, 760, 775 (1912).

misti, dovuti a soluzioni solide fra il sale della base destra e quello della base sinistra. Senonchè, ora che le proprietà dell'acido bromocanforsulfonato sono state ben studiate, un'altra interpretazione si offre più verosimile: quella della esistenza di due forme dell'acido stesso. Al riguardo ricordiamo che Kipping e Pope [1] attribuirono all'acido, in soluzione acquosa, il valore medio + 278°,25 e che Walden [2] ebbe valori variabili tra + 287° e 269°; più tardi Kipping [3] ammise, nelle sue conclusioni, che detto acido può esistere in combinazione in due forme stereoisomere, aventi rispettivamente i valori + 280° e + 177°. Lowry e Magson [4] attribuirono alla presenza di isomeri dinamici il fatto che l'aggiunta di alcali fa variare considerevolmente la solubilità e il potere rotatorio del suo sale di potassio. Di poi Pope e Read [5] trovarono per lo ione acido il valore medio + 278°,69 (praticamente 279°). Finalmente gli stessi autori, in un recente studio molto accurato [6] su varî sali di questo acido destro, concludono che i suoi sali possono avere un potere rotatorio variabile a seconda del modo di cristallizzazione: la qual cosa ritengono sia una nuova conferma che i sali dell'acido destro esistono in due isomeri dinamici. Sembra anche a noi assai probabile che quanto fu osservato per la decaidrochinolina dipenda dall'acido bromocanforsulfonico.

I valori abbastanza piccoli trovati per i due antipodi della decaidrochinolina, $[M]_D^{25} \pm 6°,5$, sono certamente dovuti alla assai debole differenza tra le masse dei quattro gruppi sostituenti, che producono la assimmetria: i due carbonii centrali 9 e 10 (ved. Nota II) sono fra loro differentemente assimmetrici solo per la sostituzione di un gruppo NH (del peso 15) ad un gruppo CH_2 (del peso 14). Sebbene l'ipotesi di Guye sia stata dimostrata non valida in molti casi, tuttavia è fuori dubbio, che la massa dei quattro gruppi sostituenti ha una certa influenza sul valore del potere rotatorio.

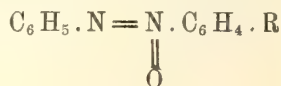
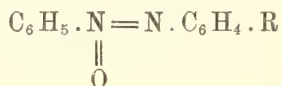
Confrontando i punti di fusione delle due forme attive (75°) con quello della decaidrochinolina inattiva (48°,5), si può prevedere, fino ad un certo punto, quale sarà la forma della curva rappresentante l'andamento dei punti di solidificazione di miscele delle due forme attive. L'andamento di questa curva potrà dimostrarci con sicurezza se la decaidrochinolina sintetica è un vero composto racemico, o un conglomerato inattivo, oppure se risulta da cristalli misti pseudoracemici.

Degli antipodi ottici abbiamo poi ancora ottenuto varî sali e alcuni derivati, che descriveremo quando lo studio sarà completo.

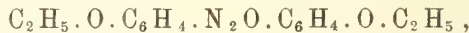
(1) Soc., *63*, 589, (1893).
(2) Zeit. f. Phys. Ch, *15*, 205 (1894).
(3) Soc., *87*, 628, (1905).
(4) Soc. *89*, 1042 (1906).
(5) Soc., *97*, 2201 (1910).
(6) Soc., *105*, 800 (1914).

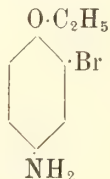
Chimica. — *Sopra alcuni nuovi derivati dell'azossibenzolo* [1]. Nota del dott. Bruno Valori, presentata dal Socio A. Angeli [2].

È stato già osservato [3] che per determinare quale delle due forme si debba assegnare ai due azossifenoli isomeri ed ai loro eteri, non si può usare il criterio che ha servito nello studio dei derivati dell'azossibenzolo

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . C_6H_4 . R \qquad\qquad C_6H_5 . N = \underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . R$$

perchè, laddove di questi non reagiscono col bromo e con l'acido nitrico se non quelli della seconda forma, degli azossifenoli invece reagiscono ambedue le forme. È da notare anche la maggior facilità con la quale gli azossifenoli ed i loro derivati forniscono composti per azione di quei reagenti in confronto agli azossibenzoli.

L'azossibenzolo ordinario, sciolto in acido acetico concentrato, a freddo, non dà un nitroderivato con acido nitrico ($d = 1.48$), mentre l'azossifenetolo

$$C_2H_5 . O . C_6H_4 . N_2O . C_6H_4 . O . C_2H_5 ,$$

disciolto in molto acido acetico, data la sua piccola solubilità in tal solvente, fornisce con facilità, con l'identico acido nitrico, un binitrocomposto, del quale ci occuperemo più avanti. Wohl aveva trovato che l'azossibenzolo, sciolto in acido acetico, dà, con bromo, un prodotto di addizione, che perde facilmente l'alogeno; e solo Angeli e Alessandri [4], per azione diretta del bromo, senza solvente, sull'azossibenzolo, ne ottennero un bromoderivato. L'azossifenetolo, già in soluzione cloroformica, fornisce subito due derivati: un monobromo, ed un bibromocomposto.

Il primo di essi, che fonde a 126°, per riduzione con stagno e soluzione alcoolica satura di acido cloridrico, si scinde in fenetidina ed in bromofenetidina

$$O{\cdot}C_2H_5$$

(anello benzenico con ·Br in posizione orto rispetto a $O{\cdot}C_2H_5$)

$$NH_2$$

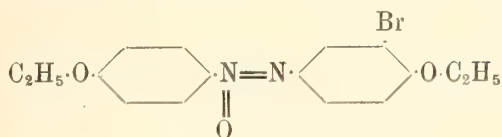
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica e farmacia del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

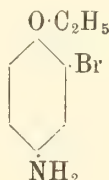
(2) Pervenuta all'Accademia il 3 settembre 1914.

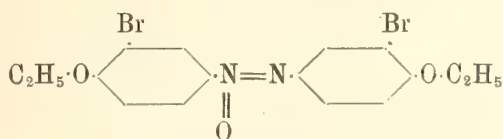
(3) Questi Rendiconti, vol. XXIII, 1° sem., pag. 561.

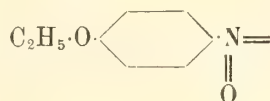
(4) Questi Rendiconti, vol. XX, 2° sem., pag. 175.

e quindi la sua struttura più probabile è

$$C_2H_5 \cdot O \cdot \langle \quad \rangle \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N \cdot \langle \overset{Br}{\quad} \rangle \cdot O \cdot C_2H_5$$

Il secondo, che fonde a 153°, per identica riduzione si scinde nella stessa bromofenetidina

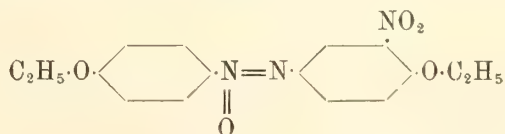
$$\overset{O \cdot C_2H_5}{\langle \quad \rangle} \cdot Br$$
$$NH_2$$

mostrando di avere così un atomo di bromo per ogni anello aromatico, nell'identica posizione; e quindi la sua struttura è la seguente:

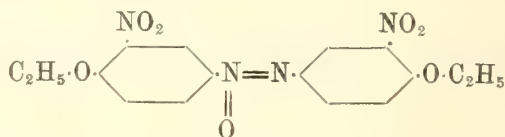
$$C_2H_5 \cdot O \cdot \langle \overset{Br}{\quad} \rangle \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N \cdot \langle \overset{Br}{\quad} \rangle \cdot O \cdot C_2H_5$$

La costituzione di questo composto fa vedere che il secondo atomo di bromo è potuto entrare nel nucleo:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot \langle \quad \rangle \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{N} =$$

solo per la presenza dell'ossietile congiunto a questo anello aromatico; in un analogo derivato dell'azossibenzolo non ossidrilato, sarebbe invece entrato nell'anello aromatico ove già era il primo atomo di bromo, e solo in speciali condizioni di temperatura e pressione come abbiamo visto più volte nel corso di queste ricerche.

Insieme a questo bibromoazossifenetolo si forma un suo isomero che fonde a 165°, ma in così piccola quantità che non ho potuto studiarne la struttura.

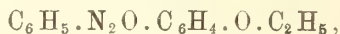
L'acido nitrico, agendo sulla soluzione acetica dell'azossifenetolo, fornisce un mononitroderivato che fonde a 153°:

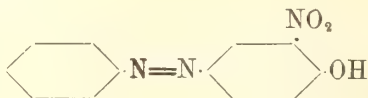
$$C_2H_5 \cdot O \cdot \langle \quad \rangle \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N \cdot \langle \overset{NO_2}{\quad} \rangle \cdot O \cdot C_2H_5$$

ed un binitroderivato, al quale ho accennato già in principio di questa Nota, e che fonde a 185°:

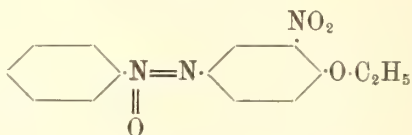
$$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$$

La struttura di questi composti resta con ogni probabilità stabilita in analogia ai mono- e bi-bromoazossifenetoli.

Per portare una conferma alle formule di struttura stabilite ultimamente da Angeli per i due azossifenoli, ho studiato il comportamento dei rispettivi derivati etilici rispetto all'acido nitrico ed al bromo.

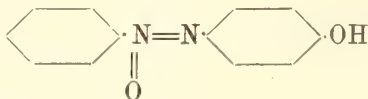
L'ossietilazossibenzolo che fonde a 72°,

$$C_6H_5 . N_2O . C_6H_4 . O . C_2H_5 ,$$

disciolto in acido acetico, dà, con acido nitrico ($d = 1.48$), un mononitroderivato che fonde a 128° e che per azione dell'acido solforico concentrato fornisce un composto che, per i resultati analitici e per le proprietà fisiche, appare identico al già noto

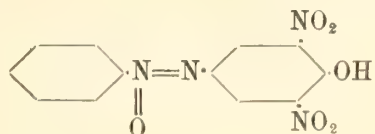
$$C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$$

Il mononitroossietilazossibenzolo ha perciò la struttura:

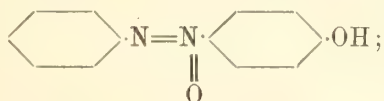
$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$$

ed in questo caso il gruppo NO_2 è potuto entrare tanto più facilmente nel nucleo unito all'azoto privo di ossigeno, in quanto che l'ossietile è pure congiunto al medesimo anello aromatico.

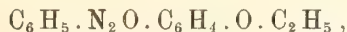
L'azossifenolo corrispondente a tale derivato etilico, e che è quello che fonde a 156°, ha perciò la struttura

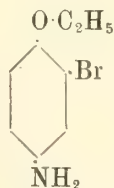
$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N \cdot C_6H_4 \cdot OH$$

ed un suo binitroderivato, che fonde a 197°, ottenuto per azione di acido

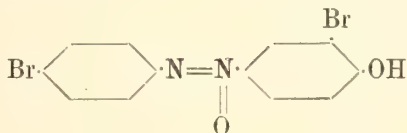
nitrico ($d = 1.48$) sulla sua soluzione acetica, possiede, con ogni probabilità, la struttura:

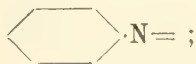
$$\begin{array}{c} NO_2 \\ C_6H_5\cdot\underset{\underset{O}{\|}}{N}=N\cdot C_6H_2\cdot OH \\ NO_2 \end{array}$$

L'azossifenolo isomero, che fonde a 117°, deve essere allora

$$C_6H_5\cdot N=\underset{\underset{O}{\|}}{N}\cdot C_6H_4\cdot OH\ ;$$

e che tale veramente sia la sua struttura, lo conferma il fatto che il suo derivato etilico

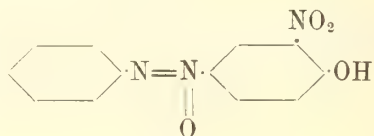
$$C_6H_5 . N_2O . C_6H_4 . O . C_2H_5\ ,$$

il cui punto di fusione è 75°, disciolto in acido acetico, fornisce facilmente con bromo un bi-bromocomposto, che si scinde, per azione di stagno ed acido cloridrico, in monobromoanilina (1.4) ed in monobromofenetidina

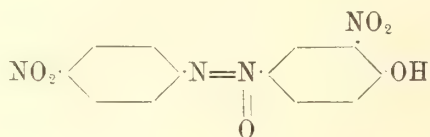
$$C_6H_3(O\cdot C_2H_5)(Br)(NH_2)$$

ed ha quindi la struttura

$$Br\cdot C_6H_4\cdot N=\underset{\underset{O}{\|}}{N}\cdot C_6H_3(Br)\cdot OH$$

In questo caso un atomo di bromo è entrato, per la regola più volte enunciata, nel nucleo

$$C_6H_5\cdot N=\ ;$$

ed il secondo atomo di bromo nell'altro anello aromatico, perchè a questo è collegato l'ossietile.

L'azossifenolo che fonde a 117°, in soluzione molto diluita di acido acetico, si nitra con facilità, per dare un mononitrocomposto, probabilmente di struttura

$$C_6H_5\cdot N{=}N(O)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$$

che fonde a 171° e accanto al quale si forma in piccolissima quantità un isomero che fonde a 263°; ed un binitroderivato che fonde a 185°

$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot N{=}N(O)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$$

Le formule di struttura di questi composti sono stabilite in base alle considerazioni svolte precedentemente.

Parte Sperimentale.

Azione del bromo sull'azossifenetolo.
(monobromoazossifenetolo, p. f. 126°)

Gr. 1 di azossifenetolo si sciolgono in 6 cc. di cloroformio, ed a tale soluzione si aggiunge quella formata da $^1/_3$ di cc. di bromo in 2 cc. di cloroformio. La soluzione intiepidisce leggermente; la si lascia a sè per tre quarti d'ora, durante il qual tempo si svolgono vapori bianchi di acido bromidrico; quindi la si sbatte con bisolfito e poi, separatone il cloroformio, si recupera questo per distillazione. Il composto che resta si scioglie in molto alcool, donde lo si purifica trattandolo con nero animale. Cristallizza in aghetti gialli che fondono a 126°.

Gr. 0,1811 di sostanza dettero, a 20°.2 e 749 mm., cc. 12.3 di N.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{17}O_3N_2Br$
N	7.79	7.67

Gr. 1 di monobromoazossifenetolo, coperti con alcool, si tengono, scaldando moderatamente per mezz'ora, con gr. 3 di stagno e cc. 15 di soluzione alcoolica satura di HCl. Distillato l'alcool e reso alcalino il resto del liquido con soda, si distilla in corrente di vapore e si ha un liquido lattiginoso, che si raccoglie finchè tale; si acidifica con HCl e si concentra molto, finchè si separano in grande quantità cristalli bianchi di cloridrati. Raccolti questi e trattati con pochissima acqua, la parte più solubile in questa dà,

con soda, un olio giallo che, sciolto in acido solforico diluito, dà, con bicromato potassico, la colorazione rossa caratteristica della fenetidina.

La parte meno solubile in acqua, trattata con soda, fornisce un olio giallo chiaro che col tempo, e più celermente tenendolo in ghiaccio, cristallizza in prismi incolori che fondono a 46°.5, dopo esser stati purificati da alcool, nel quale sono solubilissimi.

Gr. 0,1209 di sostanza dettero cc. 7.2 di N, a 20°.5 e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_{10}ONBr$.
N	6.83	6.48

Azione del bromo sopra l'azossifenetolo.
(bibromoazossifenetolo, p. f. 153°)

Gr. 4 del prodotto vengono coperti con bromo; quindi, mentre la massa si scalda leggermente da sè, si lascia all'aria perchè si evapori l'eccesso di bromo. Trattata quindi la massa con bisolfito e purificata da alcool, si ottiene un prodotto poco solubile in tal solvente, che cristallizza in finissimi aghetti gialli che fondono a 153°.

Gr. 0,1451 di sostanza dettero cc. 8.1 di N, a 20°.1 e 749 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{16}O_3N_2Br_2$.
N	6.40	6.31

Gr. 1 di bibromoazossifenetolo, che fonde a 153°, si coprono con alcool; quindi, insieme con gr. 3 di stagno, si addizionano con cc. 15 di soluzione alcoolica, satura, di acido cloridrico.

Scaldando leggermente, il composto entra in soluzione; ed il liquido giallognolo, in capo a mezz'ora, diventa chiaro. Distillato allora l'alcool, e reso alcalino con potassa, il liquido restante si distilla in corrente di vapore. Passa un liquido lattiginoso, ove presto si formano cristallini incolori di monobromofenetidina, che, purificati da pochissimo alcool, fondono a 46°.5.

Gr. 0,1171 di sostanza dettero cc. 6.7 di N, a 23°.6 e 754 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_{10}ONBr$.
N	6.53	6.48

Insieme al bibromoazossifenetolo avanti descritto, si forma in piccolissima quantità un suo isomero, quasi del tutto insolubile in alcool, e che si ha come polvere cristallina gialla-chiara che fonde a 165°.

Gr. 0,1559 di sostanza dettero cc. 8.7 di N, a 19° e 753 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{16}O_3N_2Br_2$.
N	6.46	6.31

Azione dell' HNO_3 ($dt = 1.45$) *sull'azossifenetolo.*
(mononitroazossifenetolo, p. f. 153°)

Gr. 0.25 di azossifenetolo si sciolgono a caldo in cc. 25 di acido acetico, ed alla soluzione, raffreddata, si uniscono cc. 10 di HNO_3 ($dt = 1.45$), diluiti in cc. 10 di acido acetico.

Il liquido diviene subito molto rosso, ma tale colore cambia lentamente in giallo, mentre intanto precipita in aghetti finissimi un composto, che, dopo un quarto d'ora, si raccoglie e, purificato da alcool, appare sotto forma di aghetti giallo-chiari, che si uniscono a feltro e che fondono a 153°.

Gr. 0.1439 di sostanza dettero cc. 16.2 di N, a 20°.5 e 749 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{17}O_5N_3$
N	12.90	12.69

Azione dell' HNO_3 ($dt = 1.48$) *sull'azossifenetolo.*
(binitroazossifenetolo, p. f. 185°)

Gr. 0.5 di composto si sciolgono a caldo in cc. 30 di acido acetico al 99 %; e dopo raffreddamento, si uniscono a 30 cc. di HNO_3 ($dt = 1.48$) diluiti in cc. 20 dello stesso acido acetico.

Il prodotto di partenza è, come si vede dalle proporzioni, pochissimo solubile in tale solvente. Dopo un quarto d'ora, si getta in acqua; ed il derivato che si ottiene si cristallizza due volte da acido acetico, ove è molto solubile, e quindi da alcool, ove si discioglie poco. Polvere cristallina giallognola, che fonde a 185°.

Gr. 0.1505 di sostanza dettero cc. 19 di N, a 11°.1 e 754 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{16}O_7N_4$
N	15.05	14.89

Azione dell' HNO_3 ($dt = 1.48$) *sopra l'ossietilazossibenzolo.*
(mononitroossietilazossibenzolo, p. f. 128°)

Gr. 0.6 del composto si disciolgono, a caldo, in cc. 3 di acido acetico al 99 %, e, dopo raffreddamento, si unisce tale soluzione a cc. 3 di HNO_3 ($dt = 1.48$) mescolati a cc. 2 dello stesso acido acetico. Il liquido imbrunisce immediatamente, poi chiarifica, ed entro due o tre minuti si separa il derivato che, raccolto e lavato, si purifica da alcool, ov'è molto solubile a caldo e pochissimo a freddo: aghetti gialli che fondono a 128°.

Gr. 0.1522 di sostanza dettero cc. 18.9 di N, a 12°.1 e 758 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}N_3O_4$
N	14.83	14.63

Azione dell'acido solforico sopra il mononitroossietilazossibenzolo.
(mononitroossiazobenzolo, p. f. 129°)

Gr. 1 di composto si coprono con cc. 8 di H_2SO_4 conc. e si tengono a bagnomaria per cinque minuti; indi si getta la soluzione, divenuta rosso-bruna, in acqua, ed il composto che si separa si tratta con soluzione diluita di KOH, ove si scioglie quasi totalmente. Si filtra e si acidifica con acido acetico il filtrato, ed il prodotto che si separa si purifica da alcool: si ottiene come polvere cristallina giallo-rossastra, che fonde a 129°.

Gr. 0.0940 di sostanza dettero cc. 13.7, a 7°.7 e 751 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_3$
N	17.51	17.28

Azione dell' HNO_3 *($dl = 1.48$) sull'azzosifenolo p. f.* 156°.
(binitroazossifenolo, p. f. 197°)

Gr. 0.9 del prodotto, disciolti in cc. 5 di acido acetico, vengono addizionati con cc. 3 di HNO_3 ($dt = 1.48$), diluito con cc. 3 di acido acetico. Precipita subito un composto giallo, mentre il liquido si riscalda leggermente. Dopo 10 o 15 minuti si raccoglie su filtro il precipitato, che si lava dapprima con acido acetico diluito, indi con acqua e che si cristallizza poi da alcool, ov'è poco solubile. Aghetti giallo-oro che fondono a 197°.

Gr. 0,0866 di sostanza dettero cc. 13.4 di N, a 10°.2 e 762 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_6N_4O_6$.
N	18.70	18.42

Azione del bromo sull'ossietilazossibenzolo p. f. 75°.
(bibromoossietilazossibenzolo, p. f. 135°)

Gr. 0.5 del composto, disciolti in 14 cc. di acido acetico e cc. 1.6 di bromo in cc. 2 di acido acetico, si uniscono, e precipita quasi subito un composto che, disciolto in alcool e purificato da questo, appare come una polvere amorfa, incolora, che fonde a 135°.

Gr. 0.1221 di sostanza dettero cc. 7.7 di N, a 23° e 754 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{12}O_2N_2Br_2$.
N	7.21	7.00

Azione dell' HNO_3 $(dt = 1.48)$ *sull'azossifenolo p. f. 117°*
(mononitroazossifenolo p. f. 171° e p. f. 263°)

Gr. 0.5 di prodotto, disciolti in cc. 5 di acido acetico al 99 %, si uniscono con cc. 1.5 di HNO_3 $(dt = 1.48)$ in cc. 1.5 di acido acetico. Il derivato precipita subito, rapprendendosi in massa, ed è costituito dalla mescolanza di due prodotti che si separano per mezzo di cristallizzazione da benzolo.

Il più solubile in tal solvente viene poi purificato da alcool, e si ottiene come aghetti minuti che fondono a 171°.

Gr. 0.1507 di sostanza dettero cc. 21.6 di N, a 21°.1 e 746 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_4$
N	16.33	16.21

Il meno solubile in benzolo, purificato ancora da tale solvente, si ottiene in polvere cristallina che fonde a 263°.

Gr. 0.0345 di sostanza dettero cc. 5.1 di N, a 24° e 751 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_4$.
N	16.80	16.21

Fisiologia vegetale. — *Stereochimica e azione biologica di ammoniocomposti.* Nota del dott. F. Plate, presentata dal Socio prof. R. Pirotta [1].

In due mie Note [2] feci rilevare il comportamento caratteristico ed interessante del nitrato e cloruro di ammonio in riguardo all'assunzione di questi due sali nel corpo dell'*Avena sativa.* Secondo i risultati di tali mie ricerche, questi due sali, usati in determinate concentrazioni, esplicano un'azione completamente diversa. Come in tutte le esperienze da me eseguite sull'avena, furono usate le seguenti soluzioni normali:

$$^N/_{50} \quad ^N/_{100} \quad ^N/_{200} \quad ^N/_{400} \quad ^N/_{800} \quad ^N/_{1600} \quad ^N/_{3200} .$$

Ora, mentre a queste concentrazioni il nitrato d'ammonio si dimostra nocivo, il cloruro invece non esercita alcuna azione tossica sulla pianta, ma ne favorisce anzi in un certo qual modo lo sviluppo; quindi indubbiamente è la costituzione chimica dei due sali che influisce diversamente sulla pianta.

(1) Vedi questi Rendiconti, vol. XXII, serie 5, 2° sem., fasc. 11, pag. 598.

(2) Pervenuta all'Accademia il 5 agosto 1914.

Intorno alla forma di assunzione dell'azoto nelle piante, se fosse cioè preferibile la forma ammoniacale o quella nitrica, vi sono state lunghe polemiche scientifiche. Molti furono gli studî fatti in proposito, ma parecchi anche i pareri discordi. Oggi peraltro si è convinti che l'azoto può essere dato in ambedue le forme, benchè la forma nitrica, specialmente in determinati casi, sia forse la più preferibile. Petermann e Korinski trovarono, dopo una serie di ricerche, che un eccesso di azoto provoca, specialmente se dato da solo, un graduale arresto di sviluppo della radice, pur continuando l'accrescimento del germoglio. mentre che deficienza di azoto provocherebbe un eccezionale allungamento delle radici. Ho voluto citare brevemente i risultati delle ricerche di detti autori, perchè trovo una certa corrispondenza con i risultati da me ottenuti, e ciò in modo speciale per il nitrato d'ammonio. Le soluzioni da me adoperate erano tutte normali, ed il contenuto in azoto totale per il nitrato d'ammonio era, per ogni soluzione normale di 1 litro, la seguente:

	N/50	N/100	N/200	N/400	N/800	N/1600	N/3200
N =	0.6928	0.3464	0.1732	0.0866	0 0433	0.0216	0.0108

e per il cloruro d'ammonio l'azoto totale era, in ogni litro,

	N/50	N/100	N/200	N/400	N/800	N/1600	N/3200
N =	0.5246	0.2623	0.1311	0.0655	0.0327	0.0163	0.0081

Ora, la quantità d'azoto totale esistente nel nitrato d'ammonio, a causa dell'azoto del gruppo NO_3, è di parecchio superiore alla quantità di azoto esistente nella corrispondente soluzione normale del cloruro d'ammonio, essendo qui solo azoto ammoniacale: mentre che viceversa la quantità del gruppo ammonio (NH_4) esistente nelle diverse soluzioni normali è maggiore per il cloruro d'ammonio che non per il nitrato d'ammonio. Infatti abbiamo che, pel nitrato d'ammonio, il gruppo ammonio è contenuto, in ogni litro, nelle seguenti proporzioni:

	N/50	N/100	N/200	N/400	N/800	N/1600	N/3200
NH_3 =	0.2118	0.1059	0.0529	0.0264	0.0132	0.0066	0.0033

mentre che pel cloruro d'ammonio è contenuto in queste altre proporzioni:

	N/50	N/100	N/200	N/400	N/800	N/1600	N/3200
NH_3 =	0.3207	0.1603	0.0801	0.0400	0.0200	0.0100	0.0050

L'azoto ammoniacale trovasi quindi in una percentuale maggiore nel cloruro d'ammonio che non nel nitrato di ammonio; viceversa, però, l'azoto totale è maggiore per il nitrato di ammonio.

A che cosa si potrebbe attribuire ora l'azione così diversa che i due elettroliti, il nitrato e cloruro d'ammonio, esercitano sulla pianta? È questo

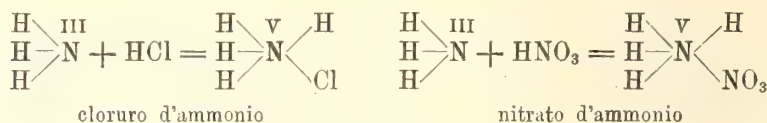
ancora uno dei molti problemi sull'utilizzazione dell'azoto, per parte della pianta, che, benchè abbia dato luogo a molti e numerosi lavori scientifici ed anche pratici, tuttavia è ancora non risoluto.

Io credo che in questo difficile argomento entri per non piccola parte la costituzione, anzi la struttura stereoisomera stessa di questi sali.

Nei tempi più recenti, attorno ad una stereochimica del carbonio si è venuta formando anche una stereochimica dell'azoto, la quale anzi negli ultimissimi tempi ha segnato un bel progresso per la più intima conoscenza dei composti dell'azoto.

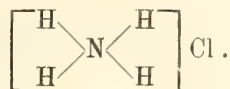
Secondo dunque la vecchia teoria sulla costituzione dei sali d'ammonio, questi vengono considerati come composti molecolari (H_3N) (HNO_3), vale a dire composti in cui i singoli componenti molecolari continuano a sussistere come tali senza che venga messa in attività la valenza degli atomi. Questa vecchia teoria, a dir vero, più non è sostenibile, anche in riguardo alle conoscenze più estese che oggi si hanno intorno ai rapporti che intercedono fra la struttura stereoisomera di molti composti e la loro azione biologica, come ad es. la configurazione e la fermentazione alcoolica dei monosaccaridi, la configurazione e la scissione enzimatica nei glucosidi e nei polisaccaridi ecc. Seguendo la vecchia teoria, l'azoto ammoniacale, da trivalente, diventerebbe pentavalente, aumentando cioè il numero delle sue valenze; e per i due sali presi in esame la struttura sarebbe la seguente:

$$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \!>\! \overset{III}{N} + HCl = \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \!>\! \overset{V}{N} \!<\! \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \!>\! \overset{III}{N} + HNO_3 = \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \!>\! \overset{V}{N} \!<\! \begin{matrix} H \\ NO_3 \end{matrix}$$

cloruro d'ammonio — nitrato d'ammonio

Per altro, noi sappiamo che i sali alcalini, e conseguentemente anche quelli dell'ammonio, formati da acidi monobasici, hanno, in soluzioni diluite, un grado di dissociazione massimo. Dippiù, noi sappiamo che gli acidi monobasici e le basi monoacide mostrano nella loro dissociazione le più grandi differenze: così, l' idrato ammonico in soluzione decinormale è dissociato solo per una piccola parte, mentre viceversa l'acido cloridrico e l'idrato potassico sono dissociati, in soluzione decinormale, al massimo grado. Ora, la spiegazione della dissociazione elettrolitica nei suddetti sali di ammonio è molto difficile, per non dire impossibile, poterla fare a seconda delle formule su dette. È ciò perchè oggi si ammette che le cariche elettriche degli ioni sia mono- sia polivalenti, siano localizzate su atomi determinati. Se ora noi volessimo considerare, come sopra, pentavalente l'azoto, allora si dovrebbe ammettere che, nella formazione dei predetti sali di ammonio, la carica elettrica passi dall'idrogeno positivo a quello negativo. Il che sarebbe contrario alle teorie oggi esistenti, anche perchè si dovrebbe allora ammettere che l'atomo di azoto a carica negativa abbia più tendenza ad assumere la carica posi-

tiva, che non lo stesso atomo d'idrogeno positivo. Quindi la teoria odierna sulla dissociazione elettrolitica esclude assolutamente la possibilità di considerare i composti d'ammonio come composti di semplice addizione: e ciò specialmente è importante in riguardo alla biologia, dal momento che la teoria della dissociazione elettrolitica costituisce la base delle moderne vedute intorno ai complicati fenomeni che si svolgono fra colloidi e soluzioni negli organismi viventi.

Da qui nasce appunto l'importanza di considerare i composti dell'ammonio anche in biologia, secondo la geniale teoria del Werner. Secondo tale teoria, l'ammonio bisogna considerarlo come un radicale complesso, in cui l'atomo di azoto centrale si satura con 4 atomi di idrogeno, di cui ognuno possiede la medesima affinità chimica. Però i singoli atomi del complesso NH_4 hanno ancora libere talune affinità che si esplicano però al di fuori di tale complesso, dando luogo ad una valenza. Quindi la formula di struttura dovrebbe essere la seguente:

$$\left[\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > N < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right] Cl .$$

L'atomo di cloro non subisce, in tal modo, nessun mutamento nel suo legame: per cui l'atomo di cloro dell'acido cloridrico corrisponde, nella sua funzione, all'atomo di cloro del cloruro d'ammonio, secondo la detta formula di struttura. Per conseguenza, il cloro nel cloruro deve possedere la medesima dissociazione elettrolitica come nell'acido cloridrico. Secondo questa interpretazione, l'atomo di idrogeno dell'acido cloridrico perde il suo carattere originale, più non potendo funzionare da ione isolato, e funzionando, invece, come ione dell'ammonio (NH_4).

Conclusione. — Chiarito così il concetto intorno all'attuale teoria sui composti d'ammonio, sarà più agevole di trovare anche la via di una più facile interpretazione all'azione dei sali d'ammonio. Per il caso del cloruro di ammonio, si dovrà per conseguenza ammettere che lo sviluppo normale delle piantine, anche in soluzione abbastanza concentrata, sia dovuto alla perdita delle qualità ionizzanti dell'atomo d'idrogeno dell'acido cloridrico. Perchè, se così non fosse, e si dovesse interpretare lo stato fisico-chimico della soluzione secondo la vecchia teoria, allora l'idrogenione, agendo con le sue proprietà ionizzanti dovrebbe produrre il medesimo effetto come l'idrogenione dell'acido: cioè arresto di sviluppo delle radici. Questo per il cloruro d'ammonio. In quanto all'azione, invece, più nociva, del nitrato d'ammonio, questa probabilmente deriva dal fatto che queste soluzioni hanno un grado di dissociazione inferiore a quello del cloruro d'ammonio, per cui può essere che nelle soluzioni meno diluite esistano idrogenioni liberi, i quali, esplicando la loro azione sulla radice, ne arrestano lo sviluppo, come ho detto avviene

appunto con gli idrogenioni degli acidi, che in quest'azione somigliano molto all'azione dei metalli pesanti. Una maggiore diluizione del nitrato d'ammonio, e quindi una maggiore dissociazione, fa prevedere difatti lo sviluppo normale anche delle radici, e per conseguenza il verificarsi anche per il nitrato di ammonio un fatto analogo già visto pel cloruro d'ammonio.

Si potrebbe forse attribuire l'azione particolare del nitrato d'ammonio ad una maggiore quantità di azoto totale nella soluzione; io credo, però, che questa ipotesi non sia troppo attendibile. Quindi l'azione biologica particolare del nitrato d'ammonio, molto probabilmente, è dovuta ad un fenomeno fisico-chimico particolare, derivante dallo stato in cui si trova la dissociazione elettrolitica.

Quindi con le nuove vedute sulla costituzione stereoisomera dei composti dell'ammonio non solo, ma anche di quelli dell'azoto in generale la biologia potrà forse trovare nuove vie per una migliore interpretazione di molti fenomeni fisiologici importanti.

Fisiologia. — *Ricerche sperimentali sulla morfologia fisiologica dei piccoli incisivi superiori posteriori dei conigli.* Nota II del dott. Chiavaro, presentata dal Socio B. Grassi.

Dagli esperimenti riportati nella mia Nota I, dall'esame anatomico degl'incisivi dei conigli, dalla morfologia fisiologica dei denti umani, di cui

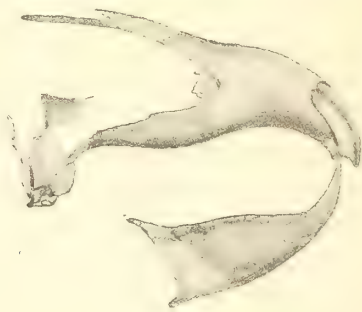



Fig. 3. — Porzione anteriore delle mascelle di coniglio, viste dal lato destro, per dimostrare come avviene il combaciamento degl'incisivi inferiori con i superiori.

mi sono occupato in una mia recente pubblicazione, io mi sono convinto che i piccoli incisivi superiori posteriori dei conigli hanno due funzioni, delle quali una è *masticatoria*, l'altra *protettiva della mucosa*.

La funzione masticatoria è evidente se si osserva la fig. 3, nella quale si nota che, mentre il margine dell' incisivo superiore anteriore è abraso po-

steriormente a bietta in direzione labio-palatina da sotto in sopra, il margine del piccolo incisivo posteriore è abraso anteriormente a bietta, meno accentuata, in direzione palato-labiale da sotto in sopra. Le due abrasioni formano due piani inclinati, convergenti verso la linea di contatto fra l'incisivo anteriore ed il piccolo incisivo posteriore; nell'angolo così formato da questi due piani inclinati combacia in posizione di riposo il margine tagliente dell'incisivo inferiore [1].

Nella masticazione l'incisivo inferiore, facendo un movimento antero-posteriore di va e viene, fa scorrere il suo margine tagliente da un estremo all'altro dei due piani inclinati formati dai margini dei due incisivi superiori, alla stessa maniera che le cuspidi dei denti posteriori inferiori dell'uomo fanno nei movimenti masticatori laterali con le cuspidi omologhe dei denti superiori.

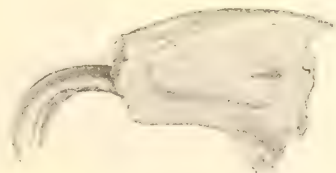



Fig. 4. — Incisivo superiore anteriore e piccolo incisivo superiore posteriore di coniglio. Il tessuto osseo attorno ai due denti è stato asportato per dimostrare la forma e la lunghezza dei due incisivi, che sono allontanati l'uno dall'altro.

La formazione e la direzione di questi piani inclinati per l'abrasione a bietta degl'incisivi anteriori superiori, non che dei piccoli incisivi posteriori e degl'incisivi inferiori, vengono spiegate benissimo dalla dinamica della masticazione, che dipende dall'articolazione a ginglimo del mascellare inferiore del coniglio.

I piccoli incisivi posteriori, con la loro *superficie incisiva* (il margine tagliente diventa effettivamente una superficie masticatoria), completano la superficie masticatoria degl'incisivi anteriori (fig. 4). I sei incisivi dei co-

[1] Questi margini taglienti degl'incisivi inferiori, così incuneandosi fra i due incisivi superiori (anteriore e posteriore) li sposterebbero certamenta l'uno dall'altro, se speciali condizioni anatomiche non concorressero ad aumentare la resistenza dei piccoli incisivi posteriori superiori nella compagine dell'osso. Benchè essi sporgano solo per circa un millimetro al di fuori dei tessuti peridentari, la loro lunghezza totale nel coniglio adulto è di circa un centimetro; la curva da essi descritta impedisce che gli urti che ricevono al loro margine libero vengano trasmessi alla loro base e quindi alla papilla dentale persistente. Essi sono inoltre profondamente impiantati nell'osso intermascellare, il quale sulla loro faccia palatina, specialmente nella regione basale di essi, ha relativamente un enorme spessore, ciò che costituisce a parer mio il principale coefficiente di resistenza di questi piccoli denti (fig. 3 e 4).

nigli dunque cumulano anche la funzione dei canini e dei premolari, che mancano nei *Duplicidentata*, poichè i loro premolari vengono così chiamati pel posto che occupano, ma effettivamente sono identici ai molari. Infatti il cibo, non solo viene tagliuzzato, ma anche in parte triturato dagl' incisivi e così preparato va direttamente fra le superficie masticatorie dei molari, mentre il di più, passando fra gli spazî anodontici dei due lati, si accumula nelle saccocce vestibolari, per venire poi gradatamente spinto fra i molari onde essere completamente masticato.

Le superficie masticatorie dei molari dei conigli hanno creste ed avvallamenti disposti in senso vestibolo-linguale, in modo che il movimento articolare a ginglimo della mascella inferiore supplisce ai movimenti masticatori di lateralità, che non si possono compiere per la mancanza di mobilità articolare fra le due metà della mascella inferiore.

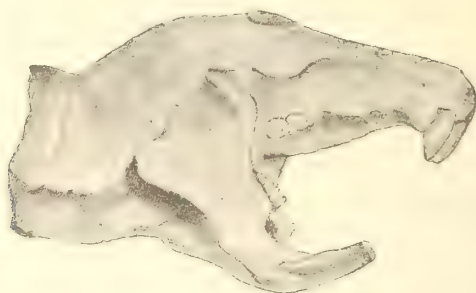



Fig. 5. — Cranio di ratto selvatico (*Mus decumanus selvaticus*) visto dal lato destro.

Dopo queste considerazioni sulla funzione masticatoria dei *Duplicidentata*, viene naturale di domandarsi come possa avvenire la masticazione nei roditori semplicidentati. Per questo ho preso in considerazione il ratto selvatico (*Mus decumanus selvaticus*), che, come si sa, è anch'esso un roditore ed appartiene alla famiglia *Muridae* del sottordine *Simplicidentata*. I suoi incisivi hanno la stessa funzione d' incidere, di dilaniare, come farebbero i canini, che mancano, e di cominciare a sminuzzare il cibo, come fanno gl' incisivi dei *Duplicidentata*, nei quali abbiamo visto la grande importanza funzionale dei piccoli incisivi posteriori, che mancano nei ratti, e la cui presenza sembrerebbe necessaria. Osservando però il profilo della testa di ratto selvatico, rappresentato nella fig. 5, notiamo subito la marcata inclinazione degl' incisivi superiori da sopra in sotto e dall'avanti all' indietro. Osservando inoltre la fig. 6, che è la riproduzione della porzione anteriore della mascella inferiore di ratto, con i due incisivi inferiori in posto, si vede che le due metà della mandibola si articolano e sono mobili l' una contro

l'altra nel loro piano di contatto prossimale, che si trova al disotto dello spazio interdentario fra i due incisivi (fig. 6 *A*) e nella figura di destra (fig. 6 *B*) si può osservare quanto grande può essere la divaricazione fra i margini taglienti degli incisivi inferiori, i quali, mentre nella figura che è stata ritratta da un ratto selvatico, si osservano appiattiti a scalpello in direzione antero-posteriore, nei ratti bianchi, al margine incisivo, sono aguzzi e pungenti come spilli. Io ho potuto osservare che la mobilità fra le due metà della mascella inferiore dei ratti è grandissima, tanto che, a scopo sperimentale, opportunamente premendo e spingendo sugli angoli delle due metà della mascella inferiore, i margini taglienti dei due incisivi inferiori si possono allontanare lateralmente e si possono spostare, sia alternativamente, sia

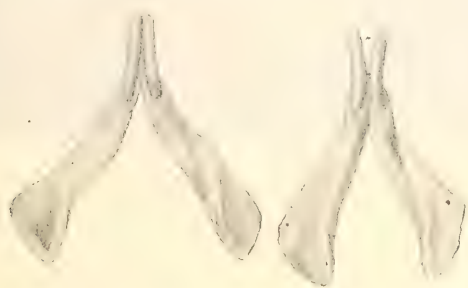



Fig. 6. — Parte anteriore della mascella inferiore di ratto selvatico vista di fronte. - *A*. Posizione degl'incisivi inferiori quando la mascella è in istato di riposo. - *B*. Posizione che assumono gli incisivi nei movimenti masticatori di lateralità.

tutti e due allo stesso tempo, labialmente agl'incisivi superiori. Ciascun incisivo inferiore adunque può girare linguo-disto-labialmente intorno al superiore e viceversa, e durante il rosicchiamento il ratto può compiere, oltre ai movimenti antero-posteriori, anche movimenti di lateralità con gli incisivi e con i molari.

L'abrasione dei margini taglienti degl'incisivi corrisponde a questa dinamica funzionale, e la direzione inclinata degl'incisivi superiori supplisce all'assenza dei piccoli incisivi posteriori.

La funzione protettiva della mucosa, che io attribuisco ai piccoli incisivi posteriori dei conigli, è provata dalle lesioni che io osservai nella loro regione, dopo la guarigione delle ferite causate dall'estrazione, quando il coniglio fu restituito alla dieta normale.

Nei *Simplicidentata* la direzione fortemente inclinata degli incisivi superiori serve da mezzo protettivo della mucosa gengivale.

***

Nell'uomo si osserva in certi casi che alcuni o tutti i sei denti anteriori superiori sono provvisti di *cinguli*, che sono tubercoli più o meno svi-

luppati, sulla faccia linguale, vicino alla linea cervicale (¹), ed io credo che la quinta cuspide del primo policuspidato superiore sia analoga a questi *cinguli*.

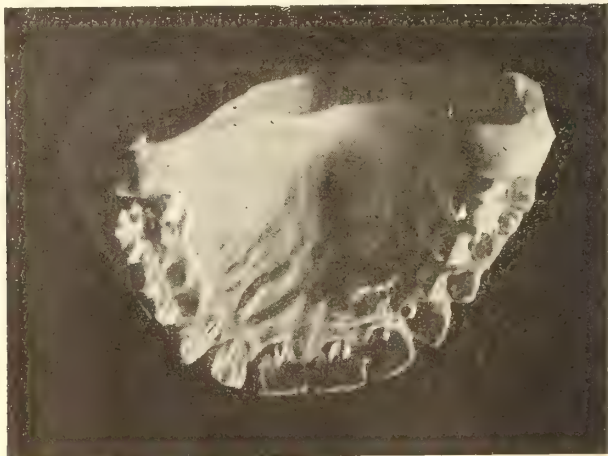



Fig. 7. Dentatura superiore di un soggetto di dodici anni, con **cinguli** nei denti anteriori e **quinta cuspide** nei primi policuspidati molto sviluppati.

Un bellissimo esempio di denti anteriori superiori provvisti di *cinguli* è rappresentato dalla fig. 7.

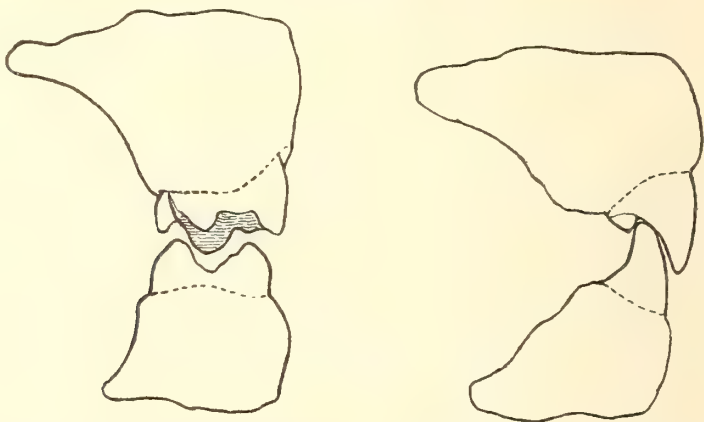



Fig. 8. — Sezione sagittale schematica dei primi policuspidati e dei monocuspidati per dimostrare il modo di combaciamento dei denti inferiori con i superiori, quando in questi esistono la *quinta cuspide* (*A*) ed i *cinguli* (*B*).

Se si osserva in taglio sagittale il combaciamento dei denti inferiori in relazione a questi *cinguli*, si vede (fig. 8) che il margine tagliente del

(¹) Taylor trovò che i tubercoli esistono nel 14 °/₀ dei casi sugli incisivi centrali superiori e nel 12 °/₀ dei casi sugl'incisivi laterali superiori.

monocuspidato inferiore destro combacia fra la superficie linguale dell'omologo superiore e la superficie anteriore del *cingulum*. Così combaciano anche gl'incisivi inferiori con i superiori in confronto ai *cinguli*.

Quanto alla quinta cuspide del primo policuspidato superiore, chiaramente si vede nella stessa figura la maniera di combaciamento della cuspide linguale del policuspidato inferiore nel solco esistente fra la quinta cuspide e la faccia linguale del policuspidato superiore.

La fig. 9 rappresenta un incisivo laterale anormale, riportato da Colyer a pag. 65 del suo trattato, « Dental Surgery and Pathology ». Nella figura di destra il *cingulum* si prolunga sulla radice e sembra disposto come il piccolo incisivo superiore posteriore del coniglio.

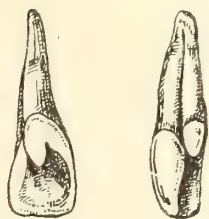



Fig. 9. — *Cingulum* enormemente sviluppato in un incisivo laterale superiore (Colyer).

La funzione dei *cinguli* e della quinta cuspide dei denti umani è certamente analoga a quella dei piccoli incisivi posteriori dei conigli; *essa è funzione masticatoria ed è funzione protettiva della mucosa*.

Ho osservato che nei casi di *cinguli* bene sviluppati i denti anteriori superiori stanno sempre inclinati da sopra in sotto e da dietro in avanti e se in questi casi i *cinguli* non ci fossero la mucosa rimarrebbe spesso lesa durante la masticazione di cibi duri, come ho osservato che avviene in certi casi. Lo stesso si può dire per la quinta cuspide dei primi policuspidati superiori.

Il caso rappresentato dalla fig. 9 farebbe pensare che l'uomo in uno stadio della sua evoluzione sia stato *duplicedentato*, e uno studio profondo su questa particolarità sarebbe certamente molto interessante.

* * *

Concludendo, io credo intanto di potere affermare:

I. *I piccoli incisivi superiori posteriori dei conigli hanno funzione masticatoria e funzione protettiva della mucosa palatina peridentaria.*

II. *Essi hanno funzione analoga ai* **cinguli** *ed alla* **quinta cuspide** *dei denti dell'uomo.*

BIBLIOGRAFIA

Abbott Frank, *Teeth of Rabbits*, « The Dental Cosmos », vol. XXIX, n. 10, ottobre 1877. Philadelphia.

Beretta Arturo, *La normale dentatura dei Roditori in rapporto alle anomalie dentarie in questi osservate.* « La Stomatologia », vol. 10, nn. 2 e 3. Milano, novembre e dicembre, 1911.

Chiavaro Angelo, *Alcune lezioni sulla fisiologia dei denti umani.* Roma, Tipografia Nazionale, 1914.

Colyer J. F., *Dental Surgery and pathology.* London, 1910.

Delalande cit. da Rousseau, pag. 154 e seg.

De Terra Paul, *Vergleichende Anatomie des menschlichen Gebisses und der Zähne der Vertebraten*, 1911.

Gerhardt U., *Das Kaninchen.* Leipzig, 1909, pag. 4.

Hopewell-Smith Arthur, *An Introduction to Dental Anatomy and Physiology descriptive and applied.* London, J. & A. Churchill, 1913.

Rousseau L. F. Emmanuel, *Anatomie comparée chez l'homme et chez les principaux animaux.* J. B. Baillière. Paris, 1839.

Taylor (cit. da Gaillard e Nogué), *Malformations et anomalies de la bouche et des dents.* Paris, Baillière, 1910). *Variations in the human tooth form.* (« Journal of Anatomy », 1899, t. XXXIII, pag. 263).

Thompson Alton Howard, *A manual of comparative Dental Anatomy.* « The S. S. Withe Dental Mfg. Co. ». Philadelphia, 1899.

Weber Max, *Die Säugetiere.* Fisher, Jena, 1904, pag. 475-78.

Chimica vegetale. — *Sulla formazione dell'acido cianidrico nella germinazione dei semi* (1). Nota IV di Ciro Ravenna, presentata dal Socio G. Ciamician (2).

A complemento del programma di esperienze che mi ero proposto nella Nota precedente (3), descrivo in questa Nota le prove riguardanti i metodi di determinazione dell'ammoniaca nei vegetali e le ricerche relative all'acido cianidrico nei semi germinanti di *Phaseolus lunatus.*

a) *Metodi di determinazione dell'ammoniaca.* — Nelle mie precedenti ricerche (4) ho seguito, per la determinazione quantitativa dell'ammoniaca, uno dei metodi di Bosshard (5), secondo il quale l'estratto acquoso degli organi vegetali, acidificato con acido cloridrico, viene trattato con acido

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

(2) Pervenuta all'Accademia il 16 agosto 1914.

(3) Vedasi pag. 222.

(4) Questi Rendiconti, XX, 2, 491 (1911).

(5) Fittica, Jahresbericht, 1883, pp. 1608-1609.

fosfotungstico in grande eccesso; il precipitato, separato dopo breve tempo per filtrazione, si distilla in presenza di magnesia caustica, raccogliendo il distillato in una soluzione titolata di acido solforico.

Questo metodo, consigliato e usato da varî autori, fra cui Schulze [1] e recentemente da Prianischnikow [2], venne già confrontato, per i semi germinanti, da Castoro [3] col metodo di Longi [4] (distillazione diretta degli estratti vegetali in presenza di magnesia a pressione ridotta e a temperatura di 40°). I due procedimenti furono trovati concordanti, giacchè le differenze medie si aggirarono fra 0,003 e 0,004 per 100 di sostanza secca.

Al metodo di Bosshard venne mosso da Sellier [5] l'appunto che la precipitazione dell'ammoniaca coll'acido fosfotungstico non è completa se non in presenza di un grande eccesso di acido e dopo un prolungato riposo; e d'altro lato che, verificandosi queste condizioni, gli acidi forti agiscono già a freddo sulle amidi eventualmente presenti, liberando ammoniaca. Il Sellier propone perciò un metodo di determinazione [6] analogo a quello del Longi.

Secondo le mie esperienze, in conformità con quelle di Castoro, il metodo di Bosshard dà risultati concordanti con quello di Longi (e Sellier). È sufficiente acidificare debolmente con acido cloridrico, e la precipitazione è completa dopo breve tempo (al massimo dopo tre ore) purchè si aggiunga in forte eccesso l'acido fosfotungstico. Ciò risulta dalle seguenti prove eseguite con una soluzione titolata di cloruro ammonico esaminata da sola o in presenza di peptone e asparagina.

		Metodo di Bosshard		Metodo di Longi	
		$H_2SO_4 \frac{N}{10}$ c. c.	NH_3 trovato °/₀₀	$H_2SO_4 \frac{N}{10}$ c. c.	NH_3 trovato °/₀₀
1) Cloruro ammonico 1 °/₀₀ c. c. 20	Calcolato NH_3 °/₀₀ 0,3177	3,4	0,2890	3,6	0,3060
2) Cloruro ammonico 1 °/₀₀ c. c. 20 + asparagina 1 °/₀ c. c. 10 . . .		3,5	0,2975	3,4	0,2890
3) Cloruro ammonico 1 °/₀₀ c. c. 20 + asparagina 1 °/₀ c. c. 10 + peptone gr. 0,1		3,5	0,2875	3,6	0,3060

(1) Landwirtschaftliche Versuchsstationen, XXIX, 403 (1883).

(2) Berichte bot. Ges., XXVIII, 253 (1910); Revue générale de botanique, XXV, 5 (1913).

(3) Zeitschrift für physiologische Chemie, L, 525 (1906-1907).

(4) Landwirtschaftliche Versuchsstationen, XXXII, 15 (1886).

(5) Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et distillerie, XX, 649 (1902-903).

(6) Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et distillerie, XXI, 1115 (1903-904).

Per le determinazioni relative ai numeri 1 e 2 aggiungevo al liquido, prima del trattamento con acido fosfotungstico, un poco di talco in polvere per impedire che il precipitato sottilissimo passasse attraverso al filtro. Un tale artifizio non è necessario in presenza di peptone. Da numerose prove eseguite nelle stesse condizioni con miscuglio soltanto di asparagina e peptone, non si ottenne la minima traccia di ammoniaca.

Le prove descritte furono inoltre ripetute, sempre con gli stessi risultati, adoperando quantità maggiori (fino a 1 gr.) di asparagina e di peptone.

La soluzione all'uno per cento di asparagina, infatti, acidificata con acido cloridrico e trattata con acido fosfotungstico, si idrolizza a freddo tanto lentamente che soltanto dopo due giorni comincia a formarsi un lieve intorbidamento; e per soluzioni più diluite, il tempo richiesto è maggiore.

Risultati pure concordanti ho ottenuto confrontando gli stessi due metodi sui semi di sorgo in quiete e germinanti. Per queste determinazioni adoperavo rispettivamente gr. 20 di semi, ne facevo un estratto acquoso a freddo e lo dividevo in due parti eguali, una delle quali serviva per il metodo Bosshard, l'altra per quello di Longi.

I risultati ottenuti furono i seguenti:

	Periodo germinativo	Metodo Bosshard		Metodo Longi	
		$H_2SO_4 \frac{N}{10}$	NH_3 %	$H_2SO_4 \frac{N}{10}$	NH_3 %
Semi in quiete	—	c. c. 1,0	gr. 0,017	c. c. 0,9	gr. 0,015
Semi germinanti	giorni 3	» 1,3	» 0,022	» 1,4	» 0,024
Semi germinanti	» 5	» 2,3	» 0,039	» 2,5	» 0,042
Semi germinanti	» 7	» 2,7	» 0 046	» 2.5	» 0,042

La reazione dell'acido cianidrico fu negativa per i semi quiescenti e per i germinanti del primo periodo.

In distillati ottenuti con processi analoghi ai precedenti, ho eseguito la la reazione di Nessler, che fu sempre positiva. Il reattivo di Nessler dà immediatamente colorazione gialla anche direttamente cogli estratti acquosi dei semi (in quiete e germinanti), previamente decolorati con carbone e resi quindi alcalini con potassa. L'intensità colorante progredisce gradatamente col progredire del periodo germinativo.

Naturalmente, data la delicatezza di tutte queste ricerche, ogni esperienza veniva controllata da opportune prove in bianco.

Sembra dunque che piccole quantità di ammoniaca siano presenti non soltanto nei semi germinanti, ma anche in quelli in riposo.

b) *Esperienze sull'acido cianidrico nei semi di « Phaseolus lunatus ».* — Come fu detto nella Nota precedente, i semi di *Phaseolus*

lunatus si comporterebbero nella germinazione in modo differente dagli altri semi di piante cianogene, nel senso che l'acido cianidrico, anzichè aumentare, diminuisce fin dell'inizio del periodo germinativo.

Poichè avevo a mia disposizione una certa quantità di tali semi, ho eseguito con essi alcune esperienze di germinazione colle modalità indicate altrove [1]. I semi in parola contenevano gr. 0,0231 per cento di acido cianidrico determinato col metodo della doppia distillazione, secondo le indicazioni di Guignard [2].

I risultati ottenuti furono i seguenti:

Per ogni prova gr. 5 di semi in numero di 13.

Esperienze al buio				Esperienze alla luce			
Periodo germinativo	Numero dei semi germinati	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN % [1]	Periodo germinativo	Numero dei semi germinati	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN % [3]
14/10-21/10	12	1,9	0,1112	16/11-27/11	13	1,5	0,0810
» 21/10	12	1,8	0,1053	» 30/11	13	2,5	0,1350
» 22/10	12	1,9	0,1112	» 3/12	13	3,5	0,1890
» 22/10	12	2,0	0,1170	» 5/12	13	1,5	0,0810
» 23/10	13	1,8	0,0972	» 8/12	13	1,5	0,0810
» 24/10	12	1,8	0,1053	» 10/12	13	1,3	0,0702
» 24/10	12	1,9	0,1112	» 12/12	13	1,1	0,0594
» 25/10	12	1,7	0,0994	» 15/12	13	1,0	0,0540
» 25/10	12	1,7	0,0994	» 17/12	13	1,0	0,0540
» 26/10	13	2,0	0,1080	» 19/12	13	0,9	0,0486
» 28/10	13	2,0	0,1080	» 21/12	13	0,8	0,0432
» 29/10	13	2,1	0,1134				
» 29/10	13	2,2	0,1188				
» 30/10	13	2,3	0,1242				
» 31/10	13	2,6	0,1404				
» 31/10	13	2,6	0,1404				
» 4/11	13	1,6	0,0864				
» 6/11	13	1,2	0,0648				
» 9/11	13	1,0	0,0540				
» 11/11	13	1,0	0,0540				

(1) Questi Rendiconti, XIX, *2*, 357.

(2) Revue de viticulture, 1906.

(3) Le singole determinazioni vennero eseguite sui semi che germinarono. Le percentuali sono riferite non al peso delle piantine, ma a quello di semi, tenendo però conto dei semi non germinati.

Si osserva dunque un aumento di acido cianidrico nei primi periodi germinativi, seguìto, alla fine, da una diminuzione. Questi semi si sono quindi comportati in modo simile agli altri semi di piante cianogene.

È perciò probabile che il differente contegno osservato da Guignard sia dovuto alla varietà di semi. Questo autore eseguì, infatti, le sue esperienze sopra certe varietà ricchissime in acido cianidrico, poichè i semi quiescenti ne contenevano da gr. 0,318 a 0,410 per cento. Un comportamento un poco differente ho avuto occasione di osservare anch' io, sperimentando sopra un'altra varietà di *Phaseolus lunatus*, ma per la poca quantità di materiale non potei completare lo studio.

Sarà quindi interessante, poichè le varietà di *Phaseolus lunatus* sono molto numerose, di istituire esperienze comparative sopra parecchie di esse.

Ringrazio infine i dottori Severino Mazzanti e Cesare Baroncini per l'efficace aiuto che mi prestarono nell'esecuzione di queste esperienze.

E. M.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76) Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti. Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 6°. Sem. 2°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 3°-4°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-X. Fasc. 8°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. 20; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

RENDICONTI — Ottobre 1914.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 29 ottobre 1914.* N. 8.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XXIII.° — Fascicolo 8°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo)

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

(Ogni Memoria o Nota porta a pie' di pagina la data d'arrivo).

Geodesia. — *Determinazioni complementari di gravità in Sicilia eseguite nel 1910.* Nota del Corrispondente A. Venturi [1].

Quantunque dalle determinazioni eseguite nelle varie campagne gravimetriche in Sicilia si avessero dati omai sufficienti per rappresentare l'andamento generale delle anomalie di gravità in Sicilia, nelle isolette che la circondano, e sulle coste adiacenti, pure trovando conveniente di rendere più omogenea la parte Sud-Ovest della rete, e per tener conto del desiderio, manifestatomi dall' illustre prof. Riccò di possedere qualche altro dato gravimetrico nella regione di Sciacca, e anche più a Nord, lungo la linea di frattura, Pantelleria-Termini, nei riguardi di endogenia sismica, stabilii di fare un'altra piccola campagna gravimetrica. Ciò avvenne nell'anno 1910; e i punti scelti col criterio di raggiungere nel miglior modo possibile compatibilmente con varie difficoltà, tali obbiettivi, furono quelli di Memfi, Sambuca-Zabut e Bisacquino: il primo, appunto, nella regione di Sciacca; e gli altri due risalenti verso il Nord, nella direzione probabile della linea di frattura che taglia l'Isola da Pantelleria a Termini.

Anche in questa campagna l'istituto geodetico della R. Università di Palermo ebbe la consueta sovvenzione dalla R. Commissione geodetica italiana, il cui presidente, l'illustre sen. Celoria, mostrò sempre il migliore interessamento per gli studî della rete gravimetrica di Sicilia.

[1] Pervenuta all'Accademia l'8 ottobre 1914.

Naturalmente, le operazioni della presente campagna, oltre che nei paesi sovra citati, si eseguirono nella stazione fondamentale di Martorana, in doppio: cioè una determinazione ebbe luogo subito prima della campagna, ed una subito dopo, riuscendo, come vedremo, concordantissime fra loro.

Gli stromenti e i metodi adoperati furono, anche per ragione di omogeneità, i medesimi che vennero usati in tutte le altre campagne, e che son descritti nelle pubblicazioni precedenti su questo soggetto, cominciando dalla fondamentale, inserita negli Atti della R. Accademia delle Scienze di Palermo ([1]). Solo diremo che il tempo veniva sempre, come nelle altre campagne, dedotto da due determinazioni serali distinte e separate: che circa alla mensola, si fecero le solite prove di stabilità: che questa, infine venne, *a posteriori*, assicurata da prove apposite all'interferometro, di cui mi riservo di dare special notizia.

I locali ove si fecero le osservazioni, tutti in ottime condizioni nei riguardi gravimetrici, furono: per Memfi, una sala terrena del castello medievale; per Sambuca, una sala nell'antico collegio dei gesuiti, ove ora sono le scuole elementari; e per Bisacquino, un sotterraneo del soppresso convento, detto della *Badia*. Debbo ai signori sindaci di quegli ospitali paesi, signor cav. Bivona, sig. Catalanotto e dott. Franco, e al segretario comunale di Sambuca, sig. Amorelli, un vivo ringraziamento, per le cortesie usatemi, e per aver facilitato il mio còmpito.

Ringrazio pure il prof. Corradino Minèo, assistente dell'Istituto geodetico, che coadiuvò alle osservazioni, e compì, dopo, alcune delle riduzioni relative, coll'abituale suo zelo.

* * *

Per ciascuna stazione, nei quadri che seguono, si trovano registrati gli elementi che ne fissano la posizione geografica, le longitudini essendo contate da Monte Mario. Seguono i dati relativi all'andamento orario del pendolo Hawelk, secondo le due indipendenti determinazioni. Infine, si trovano i dati di osservazione delle misure gravimetriche propriamente dette; durata di una coincidenza, nella colonna segnata con c; temperatura, intestata con t; pressione atmosferica ridotta a 0°, intestata con b; durata della oscillazione di ciascuno dei pèndoli 116, 117, 118, 119, corretta per la temperatura, per la densità dell'aria, per l'andamento dell'orologio, e per l'amplitudine della oscillazione stessa. Tale colonna è intestata con s. Al piede di ciascuna tavola vi sono le durate medie di oscillazione di ciascun pendolo.

Quanto alle due stazioni fondamentali, alla Martorana, il tempo fu preso all'istromento dei passaggi, munito di micrometro autoregistratore, osservando due polari ed otto orarie ogni sera. Sono riportati, nel quadro, i due valori dello stato dell'orologio, dedotti dall'una e dall'altra polare.

([1]) Vedi Atti della R. Accademia di Palermo, vol. IV, serie III, anno 1901; vedi questi Rendiconti, anni 1905, 1907, 1908, 1909.

1. Stazione alla Martorana (Palermo: prima del viaggio).

Latitudine . . . . = 38°.06′.55″2.
Longitudine . . . = — 0°.54′.32″ (da Monte Mario).
Altitudine . . . . = 20ᵐ.17.
Densità del suolo = 2.5.

Stati di Hawelk ed andamenti orarî, 1910.

Data siderale	Determinazione A	And. or. A	Data siderale	Determinazione B	And. or. B	And. or. medio
Agosto 14,7804	h m s + 10.05.27,90		Agosto 14,8533	h m s + 10.05.27,72		
		s — 0,243			s — 0,246	s — 0,245
15,7825	22,07		15,8513	21,82		
		— 0,244			— 0,241	— 0,242
16,7930	16,15		16,8646	15,92		

Osservazioni gravimetriche

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Agosto 15,3821	116	s 38,9390	° 24,43	mm 763,7	s 0,5062959	Agosto 16,3813	116	s 38,9407	° 24,40	mm 765,1	s 0,5062962
4183	117	35,1576	24,78	—	70039	4167	117	35,1655	24,77	—	70025
4446	118	34,1840	24,94	—	72115	4446	118	34,1863	24,99	—	72111
4738	119	34,3063	24,98	763,7	71845	4763	119	34,3045	25,24	765,7	71840
6250	119	34,3098	24,88	762,6	71841	6242	119	34,3070	25,17	765,4	71840
6534	118	34,1722	25,22	—	72127	6554	118	34,1738	25,50	—	72144
6821	117	35,1492	25,30	—	70030	6843	117	35,1445	25,58	—	70030
7325	116	38,9302	25,48	764,0	62922	7146	116	38,9193	25,71	765,6	62932

Riepilogo.

116	117	118	119
s 0,5062944	s 0,5070031	s 0,5072124	s 0,5071841

2. Stazione a Menfi.

Latitudine . . . . = 37°.36'.00".
Longitudine . . . = — 0°.30',50" (da Monte Mario).
Altitudine . . . . = 118^{m}.
Densità del suolo = 2.2.

Stati di Hawelk ed andamenti orarî, 1910.

Data siderale	Determinazione A	And. or. A	Data siderale	Determinazione B	And. or. B	And. or. medio
Agosto 19,8112	h m s + 17.06.44,36		Agosto 19,8368	h m s + 17.06.44,42		
		s + 0,306			s + 0,302	s + 0,304
20,7958	51,60		20,8354	51,66		
		+ 0,282			+ 0,281	+ 0,282
21,8000	58,40		21,8275	58,35		

Osservazioni gravimetriche.

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Agosto 20,3846	116	s 39,2577	° 24,67	mm 767,2	s 0,5063185	Agosto 21,3792	116	s 39,2402	° 24,80	mm 756,7	s 0,5063182
4175	117	35,4238	24,70	—	70267	4113	117	35,4083	24,91	—	70260
4450	118	34,4338	24,84	—	72350	4388	118	34,4175	25,06	—	72344
4675	119	34,5590	25,01	767,4	72070	4679	119	34,5418	25,19	756,8	72068
6208	119	34,5580	25,05	765,9	72071	6346	119	34,5450	25,01	755,8	72072
6500	118	34,4305	25,21	—	72337	6633	118	34,4125	25,24	—	72346
6783	117	35,4173	25,30	—	70253	6908	117	35,4045	25,25	—	70250
7083	116	39,2327	25,38	755,7	63194	7200	116	39,2285	25,34	755,3	63173

Riepilogo.

116	117	118	119
s 0,5063184	s 0,5070257	s 0,5072334	s 0,5072070

3. Stazione a Sambuca-Zabut.

Latitudine . . . . = 37°.38′.50″.
Longitudine . . . = — 0°.39′.27″ (da Monte Mario).
Altitudine . . . . = 368^m.
Densità del suolo = 2.3.

Stati di Hawelk ed andamenti orari, 1910.

Data siderale	Determinazione A	And. or. A	Data siderale	Determinazione B	And. or. B	And. or. medio
Agosto	h m s		Agosto	h m s		
23,8133	+ 11.25.26,66		23,8392	+ 11.25.26,10		
		s + 0,025			s + 0,021	s + 0,023
24,8083	27,26		24,8417	26,62		
		+ 0,014			+ 0,000	+ 0,007
25,8101	27,57		25,8454	26,63		

Osservazioni gravimetriche.

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Agosto		s	o	mm	s	Agosto		s	o	mm	s
24.3700	116	38,9193	26,75	735,5	0,5063277	25,3930	116	38,9138	26,29	736,2	0,5063282
4013	117	35,1490	26,81	—	70354	4271	117	35,1438	26,31	—	70369
4304	118	34,1723	26,85	—	72445	4550	118	34,1652	26,30	—	72466
4595	119	34,2907	26,92	734,9	72182	4842	119	34,2870	26,35	736,5	72198
6342	119	34,2987	26,82	734,8	72169	6425	119	34,2912	26,42	736,1	72184
6617	118	34,1780	26,92	—	72429	6717	118	34,1615	26,54	—	72462
6910	117	35,1453	27,08	—	70349	6992	117	35,1353	26,62	—	70370
7200	116	38,9310	27,07	735,0	63241	7279	116	38,9110	26,67	736,1	63276

Riepilogo.

116	117	118	119
s 0,5063269	s 0,5070360	s 0,5072452	s 0,5072183

4. Stazione a Bisacquino.

Latitudine . . . . = 37°.42′.10″.
Longitudine . . . = — 0°.48′.23″ (da Monte Mario).
Altitudine . . . . = 663^m.
Densità del suolo = 2,3.

Stati di Hawelk ed andamenti orari, 1910.

Data siderale	Determinazione A	And. or. A	Data siderale	Determinazione B	And. or. B	And. or. medio
Agosto	h m s		Agosto	h m s		
27,8113	+ 18.49.48,97		27,8458	+ 18.49.49,12		
		s — 0,002			s — 0,003	s — 0,002
28,8150	48,93		28,8459	49,04		
		+ 0,014			+ 0,010	+ 0,012
29,8408	49,27		29,8763	49,28		

Osservazioni gravimetriche.

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Agosto		s	o	mm	s	Agosto		s	o	mm	s
28,3821	116	38,9130	21,51	707,6	0,5063528	29,3717	116	38,9033	21,78	707,7	0,5063552
4125	117	35,1288	21,77	—	70632	4025	117	35,1262	21,89	—	60646
4409	118	34,1513	21,92	—	72724	4304	118	34,1533	22,01	—	62731
4696	119	34,2628	22,18	707,7	72449	4571	119	34,2730	22,06	707,9	62462
6321	119	34,2813	22,44	707,3	72405	6408	119	34,2793	22,15	707,7	62444
6592	118	34.1403	22.60	—	72707	6708	118	34,1433	22,37	—	62732
6875	117	35,1108	22.71	—	70618	6938	117	35,1218	22,39	—	60630
7158	116	38,8758	22,72	707,3	63531	7271	116	38,8895	22,38	707,6	63543

Riepilogo.

116	117	118	119
s 0,5063538	s 0,5070631	s 0,5072723	s 0,5072440

5. Stazione alla Martorana (Palermo)
(dopo il viaggio).

Stati di Hawelk ed andamenti orari, 1910.

Data siderale	Determinazione A	And. or. A	Data siderale	Determinazione B	And. or. B	And. or. medio
Settembre	h m s		Settembre	h m s		
12,8612	+ 8.33.49,87		12,9321	+ 8 43 49,82		
		s — 0,093			s — 0,096	s — 0,095
13,8533	47,65		13,9229	47,52		
		— 0,100			— 0,099	— 0,099
14,8492	45,27		14,9291	45,17		

Osservazioni gravimetriche.

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Settemb.		s	o	mm	s	Settemb.		s	o	mm	s
13,3875	116	39,1175	22,63	759,0	0,5062960	14,3717	116	39,1295	22,70	759,7	0,5062928
4188	117	35,3028	22,84	—	70047	4092	117	35,3093	22,89	—	70024
4492	118	34,3207	23,00	—	72125	4375	118	34,3260	23,04	—	72103
4783	119	34,4420	23,16	759,1	71854	4658	119	34,4427	23,25	759,9	71839
6242	119	34,4487	23,12	758,9	71841	6312	119	34,4510	23,21	759,7	71822
6533	118	34,3148	23,35	—	72121	6554	118	34,3165	23,35	—	72108
6821	117	35,2985	23,47	—	70024	6842	117	35,2993	23,44	—	70018
7113	116	39,1068	23,55	759,0	62937	7133	116	39,1111	23,45	759,9	62924

Riepilogo.

116	117	118	119
s 0,5062937	s 0,5070028	s 0,5072114	s 0,5071839

Riepilogo totale agosto-settembre 1910.

116	117	118	119
s 0,5062940	s 0,5070030	s 0,5072119	s 0,5071840

Compensazione delle oscillazioni e deduzione degli errori medii.

Come nelle altre determinazioni gravimetriche, così anche nella presente ho applicato il metodo di compensazione e di valutazione degli errori in base a condizioni assolute, da me proposto, ed esposto nella Nota del Nuovo Cimento [1] del 1900. Rimandando a tale Nota, mi limito a riportare qui i principali elementi del calcolo relativo.

Residui di osservazione.

i	w_i	i	w_i	i	w_i
1	− 9,0	4	+ 9,0	7	+ 1,0
2	− 10,0	5	+ 11,0	8	0,0
3	− 8,0	6	+ 14,0	9	− 12,0

che sono, come tutti gli elementi che seguono, espressi in unità della settima decimale. La tavola che segue, dà le ausiliarie $w_{r,s}$; le colonne si riferiscono ai primi indici, le linee ai secondi.

Valori delle $w_{r,s}$.

	1		2		3
1	− 9,0	1	+ 4,5	1	+ 4,0
2	− 10,5	2	+ 6,0	2	+ 4,0
3	− 8,0	3	+ 10,0	3	− 5,4

Da queste si dedussero le risolventi v, V, da cui dipendono le correzioni delle oscillazioni:

Valori delle v, V.

i	v_i	V_i	i	v_i	V_i	i	v_i	V_i
1	− 9,0	− 4,0	4	+ 4,5	+ 7,5	7	+ 4,0	+ 4,0
2	− 5,5	− 2,0	5	+ 3,8	+ 5,3	8	+ 7,0	+ 2,0
3	0,0	− 0,6	6	+ 5,5	− 1,0	9	− 8,7	− 8,7

[1] *Sulla compensazione dei risultati nelle misure di gravità relativa.* Pisa, Nuovo Cimento, serie IV, 1900.

Con questi elementi, si calcolano le correzioni delle durate di oscillazione di ciascuno dei quattro pendoli, nelle varie stazioni; tali correzioni, in unità della 7ª decimale del minuto secondo siderale, si riportano nella seguente tabella:

Correzioni delle durate di oscillazione.

Pend.	Palermo	Menfi	Sambuca-Zabut	Bisacquino
116	+ 2,82	— 9,85	+ 6,30	+ 0,73
117	— 1,18	+ 4,17	+ 2,27	— 5.26
118	— 1,18	+ 6,25	+ 0,16	— 5,23
119	— 0,46	— 0.54	— 8,79	+ 9,79

Valori corretti delle durate di oscillazione.

Pend.	Palermo	Menfi	Sambuca-Zabut	Bisacquino
116	0^s,5062943	0^s,5063174	0^s,5063275	0^s,5063539
117	70029	70261	70362	70626
118	72118	72350	72452	72718
119	71840	72069	72174	72450

A controllo dei risultati, si riportano qui i residui di compensazione delle soprascritte durate di oscillazione sostituite nelle equazioni rigorose di condizione:

Valori di w dopo la compensazione.

i	w_i	i	w_i	i	w_i
1	0	4	0	7	0
2	0	5	0	8	0
3	0	6	4	9	3

sempre in unità della 7ª decimale del minuto secondo di tempo siderale.

Con la formula (22) della citata Nota, fu calcolato l'error medio unitario ε, da temersi sulla durata di oscillazione di ciascun pendolo; si trovò

$$\varepsilon = 0^s0000006.9\,,$$

e, per l'errore medio relativo a ciascuna oscillazione compensata,

$$E = 0^s,0000004.4\,.$$

Deduzione del valore della gravità nelle varie stazioni.

Il valore della gravità, a Palermo, è quello dedotto dai confronti con Vienna e con Padova, e riportato in un'altra pubblicazione [1], cioè:

$$g = 980{,}086.6 \overset{\mathrm{cm}}{} \pm 0{,}004 \overset{\mathrm{cm}}{}.$$

Da questo dedurremo i valori della gravità nelle altre stazioni, con la solita formula

$$g_r = g \frac{s_p^2}{s_r^2},$$

ove g_r è la gravità nella stazione r^a; s_r, s_p le durate di oscillazione di uno stesso pendolo (qualunque, del resto, dopo la compensazione) nella stazione r^a, e alla Martorana. Si ebbero i seguenti valori, per le località di ciascuna stazione ove furono eseguite le osservazioni:

	cm
Menfi	$g = 979{,}996.4$
Sambuca-Zàbut	$g = 979{,}957.1$
Bisacquino	$g = 979{,}854.0$

Le relative riduzioni al livello del mare, secondo le altitudini sopra riportate, sono, dicendo g_0 la gravità, ridotta al detto livello:

$g_0 - g$

Menfi	Sambuca-Zàbut	Bisacquino
36,3	113,2	203,9

in unità di millesimi di centimetro. Poi si calcolarono le correzioni dovute alle masse sottostanti alle stazioni e a quelle circostanti, colla nota formula

$$g_0'' - g_0 = \frac{3}{5}\frac{\theta}{\theta_m}(g - g_0) + \text{riduzione topografica},$$

essendo θ la densità del terreno ove giace la stazione, e $\theta_m = 5{,}6$; si ebbero, in tal modo, i valori di

$g_0'' - g_0$

Menfi	Sambuca-Zàbut	Bisacquino
— 10,7	— 31,4	— 59,13

[1] Venturi, *Riassunto dei lavori di collegamento* ecc. Questi Rendiconti, vol. XV anno 1906.

sempre in millesimi di centimetro. Infine, pel calcolo delle gravità teoriche, fu usata la formula Helmert del 1901. Si ha, così, lo specchio seguente, ove g indica la gravità osservata nella stazione; g_0 quella ridotta al livello del mare; g_0'' è la stessa, liberata dall'azione delle masse sovrastanti all'ellissoide di riferimento. L'anomalia di gravità è la differenza $g_0'' - \gamma_0$, ove γ_0 è la gravità teorica. Tale anomalia è registrata nell'ultima colonna.

Valori della gravità.

STAZIONE	g	g_0	g_0''	γ_0	Anomalia
	cm	cm	cm	cm	cm
Menfi	979,996	980,032	980,022	979,970	+ 0,052
Sambuca	957	070	039	975	+ 0.064
Bisacquino . . .	854	058	979.999	979	+ 0.020

L'error medio che compete a questi valori della gravità, giusta la detta Nota (pag. 16), vien dato dalla formula

$$M_g = 27,5 \frac{E}{S},$$

essendo E il valore riportato indietro, ed S il medio valore delle oscillazioni. Avremo, quindi, nel caso attuale,

$$Mg = \overset{cm}{0,002.4}$$

che è soddisfacente.

Resta così, nelle sue grandi linee, stabilita la rete gravimetrica della Sicilia, isolette e coste adiacenti. Tutti gli elementi di essa saranno riuniti in ordine, e pubblicati ed illustrati in una Nota speciale.

Matematica. — *Sopra alcune omografie determinate da formazioni geometriche di seconda specie.* Nota di C. Burali-Forti, presentata dal Corrispondente R. Marcolongo [1].

È noto che le F_2 [2] di Grassmann-Peano rappresentano completamente i *sistemi di forze applicati a corpi rigidi* [cfr. [2], vol. II, pp. 127-130, per le *viti* di Ball]. Ma dalle F_2 possono anche ottenersi delle *omografie proiettive* che credo nuove. Le proprietà di queste omografie risultano immediatamente dalle identità del n. 1, identità che, eccettuate le (1), (6), ritengo nuove e che si dimostrano in modo semplicissimo [3].

1. Siano r, s delle F_2; A, B, C, D delle F_1, e $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ delle F_3. Si hanno le identità seguenti:

$$\mathrm{A}r\,.\,r = \frac{rr}{2}\mathrm{A}\,, \tag{1}$$

$$\mathrm{A}r\,.\,\mathrm{B}r = \mathrm{AB}r\,.\,r - \frac{rr}{2}\mathrm{AB}\,, \tag{2}$$

$$\mathrm{A}r\,.\,\alpha r = \frac{rr}{2}\mathrm{A}\alpha\,, \tag{3}$$

$$\mathrm{A}r\,.\,\mathrm{B}r\,.\,\mathrm{C}r = \frac{rr}{2}\mathrm{ABC}\,.\,r\,, \tag{4}$$

$$\mathrm{A}r\,.\,\mathrm{B}r\,.\,\mathrm{C}r\,.\,\mathrm{D}r = \left(\frac{rr}{2}\right)^2\mathrm{ABCD}\,, \tag{5}$$

$$\mathrm{A}r\,.\,s + \mathrm{A}s\,.\,r = rs\,.\,\mathrm{A}\,, \tag{6}$$

$$(\mathrm{A}r\,.\,s)\,\alpha = rs\,.\,\mathrm{A}\alpha + (\alpha r\,.\,s)\,\mathrm{A}\,, \tag{7}$$

$$(\mathrm{A}r\,.\,s)\,(\alpha r\,.\,s) = \frac{rr\,.\,ss}{4}\mathrm{A}\alpha\,, \tag{8}$$

$$(\mathrm{A}r\,.\,s)\,(\mathrm{B}r\,.\,s) = \frac{rr\,.\,ss}{4}\mathrm{AB} - \frac{ss}{2}\mathrm{AB}r\,.\,r + \left\{\mathrm{AB}r\,.\,rs - \frac{rr}{2}\mathrm{AB}s\right\}s\,, \tag{9}$$

[1] Pervenuta all'Accademia il 1° ottobre 1914.

[2] Scrivo, brevemente, F_m al posto di *formazione geometrica di ordine m*. Per ciò che segue, cfr.: [1] C. Burali-Forti, *Lezioni di geometria metrico-proiettiva* (Bocca, Torino, 1914); [2] C. Burali-Forti et R. Marcolongo, *Analyse vectorielle générale* (Mattei, Pavia, 1912-13).

[3] Volendo esprimere le F_2 con gli elementi delle *viti* di Ball [cfr. [2], vol. II, loc. cit.], si ottengono le stesse formule ma con calcoli complicatissimi; il che prova che l'elegante metodo geometrico del Ball è meno potente di quello, pure geometrico, di Grassmann-Peano. Inutile il confronto col metodo cartesiano!

$$(Ar.s)(Br.s)(Cr.s) = \frac{rr.ss}{4}(ABC.r)s, \tag{10}$$

$$(Ar.s)(Br.s)(Cr.s)(Dr.s) = \left(\frac{rr.ss}{4}\right)^2 ABCD. \tag{11}$$

Insieme a queste formule intendiamo scritte quelle che si ottengono cambiando A, B, C, D in $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, applicando cioè il *principio di dualità* per le F [cfr. (1), pag. 110]. Le (3), (8) corrispondono a se stesse per dualità.

Dim. (6), (1). — Sviluppando il prodotto $Ar.s$ [cfr. (1), pag. 113, (I)], si ha $Ar.s = -As.r + rs.A$, che dimostra la (6) e anche la (1) ponendo r al posto di s.

Dim. (2). — Da (1), pag. 114, (II), e dalla (1), si ha

$$Ar.Br = ABr.r + (r.Br)A = ABr.r + \frac{rr}{2}BA.$$

Dim. (3). — Da (1), pag. 111, a), e dalla duale di (1), si ha

$$Ar.\alpha r = A(r.\alpha r) = \frac{rr}{2}A\alpha.$$

Dim. (4). — Dalla (2) si ha [cfr. anche (1), pag. 114 in fine]

$$\begin{aligned} Ar.Br.Cr &= ABr.r.Cr - \frac{rr}{2}AB.Cr \\ &= \frac{rr}{2}\{BCr.A + CAr.B + ABr.C\} \\ &= \frac{rr}{2}ABC.r. \end{aligned}$$

Dim. (5). — Dalla (4) e dalla duale della (3).

Dim. (7). — Da (1), pag. 111, e pag. 114, si ha

$$(Ar.s)\alpha = (Ar.\alpha)s = (A\alpha.r + r\alpha.A)s.$$

Dim. (8). — Da (1), pag. 111, e dalle (1) (3), si ha

$$(Ar.s)(\alpha r.s) = Ar.(\alpha r.s).s = \frac{ss}{2}Ar.\alpha r = \frac{rr.ss}{4}A\alpha.$$

Dim. (9). — Dalla duale di (2) si ha

$$(Ar.s)(Br.s) = (Ar.Br)s.s - \frac{ss}{2}Ar.Br.$$

che, per la (2), dimostra la (9).

Dim. (10). — Dalla duale della (4) si ha

$$(\mathrm{A}r\,.\,s)\,(\mathrm{B}r\,.\,s)\,(\mathrm{C}r\,.\,s) = \frac{ss}{2}\,(\mathrm{A}r\,.\,\mathrm{B}r\,.\,\mathrm{C}r)\,s$$

che, per la (4), dimostra la (10).

Dim. (11). — Dalle (10), (8).

2. Nelle formule precedenti abbiamo sempre sottinteso il simbolo $\circ$ di *prodotto alternato*, che è simbolo di *operazione* (non di *funzione*); così, ad es., abbiamo scritto $\mathrm{A}r\,.\,s$ al posto della notazione completa $(\mathrm{A}\circ r)\circ s$; e il sottintendere $\circ$ non porta inconvenienti nelle formule (1)-(11).

Se a è una $\mathbf{F}_m$, e x è una $\mathbf{F}_n$, è noto che $a\circ x$ è una $\mathbf{F}_{m+n}$ o $\mathbf{F}_{m+n-4}$. Segue che il *simbolo composto* $a\circ$ è OPERATORE LINEARE (a sinistra) tra le $\mathbf{F}_n$ e le $\mathbf{F}_{m+n}$ o $\mathbf{F}_{m+n-4}$. Nel simbolo composto $a\circ$, il segno $\circ$ *non può essere sottinteso*, perchè, sottintendendolo, si *identificherebbe* un operatore lineare ($a\circ$) ad una $\mathbf{F}_m$ (alla a), il che è assurdo.

Le lettere delle quali si è fatto uso nel n. 1 conservano il loro significato; inoltre indicheremo con P una $\mathbf{F}_1$ arbitraria, e con π una $\mathbf{F}_3$, pure arbitraria.

L'operatore lineare $r\circ$, *omografia*, trasforma $\mathbf{F}_1$ in $\mathbf{F}_3$, ed $\mathbf{F}_3$ in $\mathbf{F}_1$; la sua *posizione* [cfr. ([1]), III, IV] è *omografia proiettiva* tra *punti* e *piani*, *piani* e *punti*.

Dalla (5) risulta subito che: $r\circ$ *è degenere solo quando* $rr = 0$, *cioè quando* r *rappresenta* (con la posizione) *una retta.*

Dalla (1) risulta pure subito che

$$(12)\qquad (r\circ)^2 = \frac{rr}{2}\,.$$

cioè che: *il quadrato dell'omografia* $r\circ$ *è il semi-invariante di* r; quindi, *se* $r\circ$ *non è degenere, la sua inversa è multipla di* $r\circ$.

Segue che: *soltanto al punto all'infinito dell'asse di* r (cioè al vettore $r\omega$) *corrisponde, rispetto ad* $r\circ$, *il piano all'infinito; soltanto i piani paralleli all'asse di* r *hanno per corrispondenti, rispetto ad* $r\circ$, *punti all'infinito* [perchè $(r\circ\pi)\,\boldsymbol{\omega} = 0$, solo quando $\pi\,.\,r\omega = 0$].

È poi chiaro (poichè $\mathrm{P}r\,.\,\mathrm{P} = 0$, $\pi r\,.\,\pi = 0$) che *ogni* $\mathbf{F}_1$ o $\mathbf{F}_3$ *è unita rispetto ad* $r\circ$.

Se a è una $\mathbf{F}_2$ ad invariante nullo ($aa = 0$), e, essendo $\mathrm{A}a = 0$, $\mathrm{B}a = 0$, si pone $\mathrm{AB} = ma$, allora dalla (2) si ha

$$(r\circ\mathrm{A})\,(r\circ\mathrm{B}) = mar\,.\,r - \frac{rr}{2}\,ma = \frac{m}{2}\,\{2ar\,.\,r - rr\,.\,a\}\,,$$

da cui: *se un punto* (*piano*) *giace nella* (*passa per la*) *retta* a, *il piano*

(*punto*) *corrispondente, rispetto ad* ro, *passa per la* (*giace nella*) *retta* $2ar.r - rr.a$.

L'omografia ro dà dunque anche una corrispondenza, *non lineare*, tra F_1F_1 e F_1F_1 (tra *rette* e *rette*): e precisamente, alla retta

$$a \quad \text{fa corrispondere} \quad 2ar.r - rr.a.$$

Si può notare che, essendo b un'altra retta,

$$(2ar.r - rr.a)(2br.r - rr.b) = (rr)^2.ab,$$

e quindi *solo a rette complanari* (*per* ro *non degenere*) *corrispondono rette complanari.*

3. Per i prodotti (funzionali) delle due omografie ro, so, poniamo [1]

$$(13) \qquad \lambda = so.ro \quad , \quad \mu = ro.so,$$

cioè, per P, π, arbitrarî,

$$(13)' \qquad \begin{cases} \lambda P = Pr.s \quad , \quad \lambda\pi = \pi r.s \\ \mu P = Ps.r \quad , \quad \mu\pi = \pi s.r. \end{cases}$$

È evidente che λ, μ *sono omografie che trasformano* F_1 *in* F_1 *e* F_3 *in* F_3; *quindi le loro posizioni* sono omografie proiettive tra punti e punti e tra piani e piani.

Dalla (11) risulta subito che: *le omografie* λ, μ *sono, insieme, degeneri, solamente quando una almeno delle* r, s *è ad invariante nullo, cioè ha per posizione una retta.*

Da (13') si ha subito che: *se* $ss = 0$, *i punti* λP *stanno nella retta* s [2]. Ma dalla (9) si ha, per $ss = 0$,

$$\mu A.\mu B = \frac{ABs}{2}\{2rs.r - rr.s\};$$

e quindi: *se* $ss = 0$, *i punti* λP, μP *stanno, rispettivamente, sulle rette* s, $2rs.r - rr.s$ (cfr. n. 2).

Dalla (6), ed osservando che

$$Pr.Ps = \mu P.P = -\lambda P.P,$$

si ha: *i punti* P, λP, μP *sono collineari, e stanno sulla retta* $Pr.Ps$; λP *e* μP *hanno egual posizione solamente quando* $rs = 0$ [cioè r e s *sono, secondo Ball,* — cfr. (2), vol. II, pag. 129, — *reciproche*].

(1) Sarà certo interessante studiare anche i prodotti di tre, o più, di tali omografie.

(2) E dualmente: *i piani* $\lambda\pi$ *passano per la retta* s. In generale noi enunceremo il teorema per le F_1 lasciando al lettore la cura di enunciare il duale per le F_3.

Dalla (8) si ha

$$4\lambda P . \lambda\pi = rr . ss . P\pi ;$$

il secondo membro è zero per λ degenere o per $P\pi = 0$; e quindi: *se λ è invertibile, i corrispondenti dei punti di un piano formano il piano corrispondente rispetto a λ (lo stesso per μ).* Lo stesso si deduce dalla (10).

Dalle (12), (13) si ha subito

$$(14) \qquad \mu\lambda = \lambda\mu = \frac{rr . ss}{4} ;$$

cioè: *i prodotti delle due omografie λ, μ eguagliano il prodotto dei semi-invarianti di r e s*; quindi, *se λ, μ* sono invertibili, *ciascuna di esse è un multiplo dell'inversa dell'altra.*

Risulta subito, da questo, che: *i piani $\mu\omega$, $\lambda\omega$ (corrispondenti del piano all'infinito) sono i* PIANI LIMITI *di λ e μ, cioè i luoghi dei punti i cui corrispondenti sono all'infinito.*

Dalla (6) si ha $\lambda = rs - \mu$; e quindi, per la (14),

$$(15) \qquad \lambda^2 = rs . \lambda - \frac{rr . ss}{4} \quad , \quad \mu^2 = rs . \mu - \frac{rr . ss}{4} ,$$

le quali provano che: *le potenze positive di λ (e lo stesso per μ) sono funzioni lineari di λ, e trasformano un punto P in punti della retta $Pr . Ps$; soltanto per $rs = 0$, λ^2 è numero*; ecc. per altre proprietà delle potenze.

4. Il punto P, o il piano π, è unito, rispetto a λ, solo quando $P . \lambda P = 0$, ovvero $\pi . \lambda\pi = 0$, condizione che equivale a

$$(16) \qquad Pr . Ps = 0 . \quad \text{ovvero} \quad \pi r . \pi s = 0 ;$$

ma questa condizione è simmetrica rispetto ad r e s, e quindi: *ogni elemento unito rispetto a λ è pure unito rispetto a μ*, il che risulta anche dalla (6).

Affinchè la (16) sia verificata, è necessario e basta che Pr sia multiplo di Ps, cioè esistano i numeri x, y tali che

$$P(xr - ys) = 0 , \quad \text{ovvero} \quad \pi(xr - ys) = 0 ;$$

ma per questo è *necessario* che $xr - ys$ sia ad invariante nullo, cioè che

$$(17) \qquad x^2 . rr - 2xy . rs + y^2 . ss = 0 ;$$

e quindi: *gli elementi (punti, piani) uniti di λ e μ sono, se esistono, quelli che appartengoon (stanno, passano) alla retta $xr - ys$, essendo x/y soluzione della* (17). Queste rette, se esistenti, si chiameranno *rette unite* di λ e μ.

Dalla (17) risulta subito che: *per* $rr \neq 0$ *e* $ss \neq 0$ *esiste nessuna, o una, o due* [1] *rette unite, secondo che* $(rs)^2 - rr \, . \, ss \lesseqgtr 0$; *per* $rr = 0$ *e* $ss \neq 0$, *le rette unite sono* r *e* $ss \, . \, r - 2rs \, . \, s$; *analogamente per* $rr \neq 0$ *e* $ss = 0$; *per* $rr = 0$ *e* $ss = 0$ *le rette unite sono* r *e* s.

Dalla (7) si deduce che

$$\text{da} \quad \mathrm{P}\pi = 0 \quad \text{segue} \quad \lambda\mathrm{P} \, . \, \pi = \lambda\pi \, . \, \mathrm{P} \, ;$$

e quindi: *i piani che contengono i corrispondenti dei loro punti, sono soltanto i piani uscenti dalle rette unite; i piani* π, *tali che* $\pi \, , \lambda\pi \, , \mu\pi$ *passano per un dato punto* P, *sono tutti e soli i piani uscenti dalla retta* $\mathrm{P} \, . \, \lambda\mathrm{P}$, *ideutica a* $\mathrm{P} \, . \, \mu\mathrm{P}$ *e a* $\mathrm{P}r \, . \, \mathrm{P}s$.

Se a è una F_2, se $aa = 0$ e $\mathrm{P}a = 0$, si ha

$$\lambda\mathrm{P} \, . \, a = - ra \, . \, \mathrm{P}s + sa \, . \, \mathrm{P}r \, ,$$

e quindi: *le rette che contengono i corrispondenti dei loro punti sono soltanto le rette unite.*

5. Sia a una F_2 ad invariante nullo ($aa = 0$). Dalla (9), essendo A, B delle F_1 giacenti in a, si ha sùbito: *se il punto* P *varia nella retta* a, *i punti* $\lambda\mathrm{P} \, , \mu\mathrm{P}$ *variano rispettivamsnte nelle rette*

$$(18) \qquad \begin{cases} u = rr \, . \, ss \, . \, a - 2ss \, . \, ar \, . \, r + 2\,(2rs \, . \, ar - rr \, . \, as)\, s \\ v = rr \, . \, ss \, . \, a - 2rr \, . \, as \, . \, s + 2\,(2rs \, . \, as - ss \, . \, ar)\, r \, ; \end{cases}$$

e se il piano π *passa per* a, *i piani* $\lambda\mu \, , \mu\pi$ *passano per* $u \, , v$.

Osservando che

$$(19) \qquad v - u = 4rs\,(as \, . \, r - ar \, . \, s) \quad , \quad (v-u)\,(v-u) = - 2uv \, ,$$

si ha, per le (18): *le rette* $u \, , v$ *coincidono solo quando* r *e* s *sono reciproche* ($rs = 0$); *sono complanari, solo quando* $v - u$ *è ad invariante nullo.*

Affinchè sia $uv = 0$, è necessario, per le (19), che si abbia

$$(as)^2 \, rr - 2as \, . \, ar \, . \, rs + (ar)^2 \, ss = 0 \, ,$$

cioè (n. 4)

$$\frac{as}{ar} = \frac{x}{y} \, , \quad \text{ovvero} \quad a\,(xr - ys) = 0 \, .$$

Ma (n. 4) $xr - ys$ è retta unita; e quindi: *le rette* a *per le quali* $u \, , v$ *sono complanari, sono tutte e sole quelle che si appoggiano ad una qualunque delle rette unite.*

[1] Non complanari perchè, a causa della (17), per esser complanari dovrebbe essere $(rs)^2 = rr \, . \, ss$.

Meccanica. — *Sull'efflusso di un liquido pesante da un orificio circolare.* Nota di U. Cisotti, presentata dal Socio T. Levi-Civita [1].

1. Si consideri un liquido non viscoso, dotato di moto permanente, simmetrico rispetto ad un asse Oz.

Sieno: r, θ, z le coordinate semipolari di un punto generico; $u(r, z)$ e $v(r, z)$ le componenti, radiale ed assiale, della velocità, giacente per ipotesi in piano meridiano. Le linee di corrente — situate esse pure nei piani meridiani — sono definite dall'equazione

$$d\psi = r(v\,dr - u\,dz) = 0\,, \tag{1}$$

$\psi(r, z)$ essendo la *funzione di Stokes*. Ciò è ben noto.

Se esiste un potenziale di velocità $\varphi(r, z)$, si deve avere, inoltre,

$$d\varphi = u\,dr + v\,dz\,. \tag{2}$$

Dalle equazioni (1) e (2) scendono ovviamente le relazioni:

$$\left\{\begin{aligned} u &= \frac{\partial\varphi}{\partial r} = -\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial z}\,, \\ v &= \frac{\partial\varphi}{\partial z} = \quad \frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\,. \end{aligned}\right. \tag{3}$$

Si ponga ora

$$\left\{\begin{aligned} \varphi &= a_0 + \sum_1^\infty{}_n\, a_n r^n\,, \\ \psi &= \qquad \sum_1^\infty{}_n\, b_n r^n\,, \end{aligned}\right. \tag{4}$$

essendo le a e le b funzioni di z tali da assicurare la convergenza uniforme delle serie indicate, per tutti i valori finiti di r e di z che si avrà bisogno di considerare.

Tenendo conto che le funzioni φ e ψ debbono soddisfare alle relazioni differenziali (3), un calcolo assai facile mostra che le funzioni a_n e b_n con n dispari devono essere nulle, mentre le altre si possono esprimere mediante la sola a_0 e sue derivate. Si ottiene, così,

$$\left\{\begin{aligned} \varphi &= a_0 + \sum_1^\infty{}_n \frac{(-1)^n r^{2n}}{[2\,.\,4\,.\,\ldots\,(2n)]^2}\frac{d^{2n} a_0}{dz^{2n}}\ \text{[2]}\,, \\ \psi &= \frac{1}{2} r^2 \frac{da_0}{dz} + \sum_2^\infty{}_n \frac{(-1)^{n-1} r^{2n}}{[2\,.\,4\,.\,\ldots\,(2n)]^2\, 2n}\frac{d^{2n-1} a_0}{dz^{2n-1}}\,. \end{aligned}\right. \tag{5}$$

[1] Pervenuta all'Accademia il 3 ottobre 1914.

[2] Cfr. Résal, *Traité de mécanique générale* (Paris, Gauthier-Villars, 1874), tomo II, pag. 206.

L'asse di simmetria ($r=0$) è la linea di corrente $\psi=0$. Sopra quest'asse si ha pure

$$u=\frac{\partial\varphi}{\partial r}=0 \quad , \quad v=\frac{\partial\varphi}{\partial z}=\frac{da_0}{dz} ;$$

cioè $\frac{da_0}{dz}$ definisce la legge di variazione delle velocità sull'asse di simmetria Oz. Una volta assegnata questa legge, il movimento è completamente determinato.

Ciò premesso, veniamo a ciò che forma argomento della presente Nota, cioè al problema dell'efflusso di un liquido pesante da un orificio circolare.

2. Sia R il raggio dell'orificio, il cui centro prendiamo per origine delle coordinate. Converrà assumere Oz verticale discendente.

Sieno: g il valore assoluto dell'accelerazione di gravità; c la velocità media all'orificio ($z=0$); c_1 la velocità media ed r_1 il raggio in una sezione $z=l>0$. Prendendo la densità del liquido $=1$, la portata (all'orificio e, per conseguenza, in ogni sezione $z=$ costante) è manifestamente $\pi c \mathrm{R}^2$.

La forma del getto liquido dipende da quella del profilo libero (sezione della superficie tubolare della vena con un piano meridiano), la cui equazione è

$$(6) \qquad \psi=\frac{1}{2}c\mathrm{R}^2 .$$

Infatti, com'è noto, la differenza dei valori che la funzione di corrente ψ assume sul profilo e sull'asse Oz, definisce la portata nel piano meridiano Orz. Ora, tale portata, all'orificio è

$$\frac{1}{2}\frac{c\mathrm{R}^2\,d\theta}{d\theta}=\frac{1}{2}c\mathrm{R}^2 ,$$

e d'altra parte, come si è visto, è $\psi=0$ sopra Oz; dunque, sul profilo della vena, ψ deve avere il valore (6), c. d. d.

Sul profilo stesso la pressione dev'essere costante; si è perciò condotti alla seguente condizione:

$$(7) \qquad u^2+v^2=\frac{1}{r^2}\left\{\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2\right\}=2gz+\text{costante} ,$$

che deve essere soddisfatta in tutti i punti del profilo libero.

Poichè i primi membri della (6) e della (7) possono esprimersi, mediante le (5), in funzione di a_0 e delle sue derivate, la eliminazione di a_0 tra la (6) e la (7) dà luogo all'equazione del profilo della vena [1].

[1] È questa, in sostanza, una estensione, ai moti di un liquido pesante simmetrici rispetto ad un asse, del criterio adoperato da lord Rayleigh nel problema piano dell'*onda*

3. Si può effettuare l'eliminazione in modo assai semplice, quando è lecito di trascurare negli sviluppi (5) i termini successivi al primo. Infatti, si ha allora

$$(8)\qquad \begin{cases} \varphi = a_0 \,, \\ \psi = \dfrac{1}{2} r^2 \dfrac{da_0}{dz} \,; \end{cases}$$

e la (6) e la (7) divengono, rispettivamente,

$$(9)\qquad \begin{cases} r^2 \dfrac{da_0}{dz} = c\mathrm{R}^2 \,, \\ \left(\dfrac{da_0}{dz}\right)^2 = 2gz + \text{costante}. \end{cases}$$

Eliminando, tra queste due relazioni, $\dfrac{da_0}{dz}$, e notando che per $r = \mathrm{R}$ dev'essere $z = 0$, si ricava per la costante il valore c^2, e per il profilo della vena l'equazione

$$(10)\qquad z = \frac{c^2}{2g}\left(\frac{\mathrm{R}^4}{r^4} - 1\right), \qquad (r \leq \mathrm{R}).$$

Siccome, ponendo in (10) $z = l$, si deve avere

$$l = \frac{c^2}{2g}\left(\frac{\mathrm{R}^4}{r_1^4} - 1\right),$$

e d'altra parte dev'essere

$$c_1 r_1^2 = c\mathrm{R}^2 \,,$$

dalla precedente scende

$$(11)\qquad c_1^2 - c^2 = 2gl \,.$$

Dunque, *alle velocità medie, relative alle sezioni trasversali del getto liquido, si deve applicare la stessa legge che regola la caduta dei gravi* (*nel vuoto*).

Alla medesima conclusione io ero giunto studiando il problema laminare (cfr. loc. cit., *Sopra il regime* ecc.); giova però rilevare che, mentre *nel caso bidimensionale il profilo della lamina è una cubica, nel problema*

---

solitaria [Scientific papers, vol. I, pag. 256], e di cui ho già dato alcune applicazioni in altri problemi laminari [*Sopra il regime permanente in canali a rapido corso* (questi Rendiconti, vol. XX, 1911, pp. 633-637; oppure Zeitschrift für Mathematik und Physik, B. 61, 1912, pp. 76-84); e ancora, *Sopra l'efflusso a stramazzo* (questi Rend., vol. XXI, 1912, pp. 97-102)].

spaziale, che ci occupa, *la forma tubulare della vena* ha per sezione meridiana la curva (10), che *è una quintica.*

4. Vediamo ora quando è lecito di sfruttare l'approssimazione a cui ho fatto ricorso nel numero precedente.

Posto

$$(12)\qquad \psi^\star = \left(\frac{c^2}{2gR}\right)^2 \sum_2^\infty {}_n (-1)^{n+1} \frac{1 \,.\, 3 \,.\, 5 \ldots (4n-7)}{2^{2n}[2 \,.\, 4 \ldots (2n)]^2\, 2n} \times \\ \times \left(\frac{2gr}{c^2}\right)^{2n} \left(1 + \frac{2gz}{c^2}\right)^{-\frac{4n-5}{2}},$$

la seconda di (5) può scriversi, tenuto conto della seconda di (9), nella quale — per quanto si è visto — la costante è c^2,

$$\psi = \frac{1}{2} r^2 \frac{da_0}{dz} - 4cR^2 \psi^\star .$$

Ciò posto, si noti: che, per $n \geq 2$,

$$\left(1 + \frac{2gz}{c^2}\right)^{-\frac{4n-5}{2}} < 1 ;$$

che per $r < R$ e per $n \geq 2$

$$\left(\frac{2gr}{c^2}\right)^{2n} \leq \left(\frac{2gR}{c^2}\right)^4 ,$$

che

$$0 < \frac{1 \,.\, 3 \,.\, 5 \ldots (4n-7)}{2n\,[2 \,.\, 4 \,.\, 6 \ldots (2n)]^2} < 1 \quad \text{per} \quad n \geq 2 .$$

che

$$\sum_2^\infty {}_n \frac{1}{4^n} = \frac{1}{12} .$$

Allora dalla (12) scende, senz'altro,

$$|\psi^\star| < \frac{1}{12}\left(\frac{2gR}{c^2}\right)^2 .$$

Dunque, *l'approssimazione a cui son ricorso nel numero precedente*, e che corrisponde a ritenere nullo $\psi^\star$, *può ritenersi valida* tutte le volte in cui il rapporto $\frac{2gR}{c^2}$ è una quantità di primo ordine, cioè *quando la velocità media del getto all'orificio è abbastanza grande rispetto alla velocità di caduta libera di un grave (nel vuoto) da una altezza* R.

Osservazioni. — È ben manifesto che nei casi pratici queste conclusioni sono applicabili fino a che il moto della vena non divenga discontinuo.

Come scende facilmente dalla (10), se α è l'inclinazione sull'orizzonte del profilo della vena all'orificio, si deve avere

$$\operatorname{tg}\alpha = -4\left(\frac{c^2}{2g\mathrm{R}}\right).$$

Dal punto di vista matematico si esige quindi che all'orificio, la sezione meridiana del recipiente abbia tale inclinazione.

Giova però rilevare *dal punto di vista fisico*, che questa condizione di continuità di direzione tra profilo rigido e pelo libero non sempre è verificata sperimentalmente. Dicono infatti gli idraulici [1] che se l'orificio è scolpito in parete sottile i filetti liquidi si presentano inclinati alla sezione di imbocco.

Può quindi ritenersi che la soluzione ora studiata sia anche atta a rappresentare, nei limiti accennati di approssimazione, l'efflusso da un foro circolare scolpito su parete sottile orizzontale.

Meccanica. — *Sulle equazioni fondamentali della dinamica dei sistemi continui.* Nota di G. D. Mattioli, presentata dal Socio T. Levi-Civita [2].

Nella presente Nota mi propongo di trasformare le equazioni fondamentali della dinamica dei mezzi continui, in modo da ricavare un sistema, di forma diversa ma sostanzialmente equivalente, che fa intervenire in modo esplicito l'energia e il suo flusso.

Una tale trasformazione è particolarmente indicata, come avrò prossimamente l'onore di comunicare all'Accademia, per collegare lo schema generale della dinamica classica colle moderne speculazioni suggerite dal principio di relatività.

1. Fissato un qualsiasi sistema continuo, rappresentino:

x, y, z le coordinate (cartesiane ortogonali) di un punto generico del sistema; t il tempo; $\mathbf{v}$ la velocità nel posto x, y, z, all'istante t; μ la densità della massa; $\mathbf{g}$ la quantità di moto per unità di volume; $\mathbf{F}$ la forza di massa unitaria applicata al punto x, y, z; Φ_x, Φ_y, Φ_z gli sforzi relativi ad elementi superficiali ordinatamente perpendicolari agli assi coordinati (velocità, quantità di moto ecc., intendendosi prese in senso vettoriale come è nella natura delle cose).

[1] Cfr. ad es. Masoni *Corso di idraulica teoretica e pratica* [Napoli, Pellerano, 1908, terza edizione, pag. 221].

[2] Pervenuta all'Accademia il 25 settembre 1914.

Si ha in primo luogo, per la definizione di quantità di moto,

$$\mathbf{g} = \mu \mathbf{v} . \tag{1_a}$$

Le equazioni della dinamica classica dei sistemi continui, valide per qualsiasi tipo di mezzo, sono le seguenti:

$$\mu \frac{d\mathbf{v}}{dt} = - \frac{\partial}{\partial x} \boldsymbol{\Phi}_x - \frac{\partial}{\partial y} \boldsymbol{\Phi}_y - \frac{\partial}{\partial z} \boldsymbol{\Phi}_z + \mathbf{F} , \tag{1_b}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} + \operatorname{div} \mu \mathbf{v} = 0 : \tag{1_c}$$

delle quali, la prima è l'espressione del teorema della quantità di moto, la seconda è l'equazione di continuità. Il teorema dei momenti della quantità di moto si traduce notoriamente nelle relazioni di simmetria fra le componenti degli sforzi

$$\Phi_{zy} = \Phi_{yz} \quad , \quad \Phi_{xz} = \Phi_{zx} \quad , \quad \Phi_{yx} = \Phi_{xy} .$$

Atteso il parallelismo dei vettori $\mathbf{v}$ e $\mathbf{g}$, queste relazioni possono essere scritte nella forma (equivalente, ma, per il nostro scopo, più opportuna come apparirà in seguito)

$$\left\{ \begin{aligned} \Phi_{zy} - \Phi_{yz} &= (\mathbf{v} \wedge \mathbf{g})_x , \\ \Phi_{xz} - \Phi_{zx} &= (\mathbf{v} \wedge \mathbf{g})_y , \\ \Phi_{yx} - \Phi_{xy} &= (\mathbf{v} \wedge \mathbf{g})_z . \end{aligned} \right. \tag{1_d}$$

2. Per la questione che ci interessa, è opportuno di trasformare le (1_b) e (1_c) nel modo seguente:

Si moltiplichi l'equazione di continuità per $\mathbf{v}$, e la si sommi alla (1_b): esplicitando la derivata totale $\frac{d\mathbf{v}}{dt}$ e raggruppando convenientemente i termini, si ottiene l'equazione

$$\frac{\partial}{\partial t}(\mu \mathbf{v}) + \frac{\partial}{\partial x}(\mu v_x \mathbf{v} + \boldsymbol{\Phi}_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\mu v_y \mathbf{v} + \boldsymbol{\Phi}_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\mu v_z \mathbf{v} + \boldsymbol{\Phi}_z) = \mathbf{F} ,$$

la quale, badando alla definizione (1_a) della quantità di moto, posto

$$\boldsymbol{\psi}_x = v_x \mathbf{g} + \boldsymbol{\Phi}_x \quad , \quad \boldsymbol{\psi}_y = v_y \mathbf{g} + \boldsymbol{\Phi}_y \quad , \quad \boldsymbol{\psi}_z = v_z \mathbf{g} + \boldsymbol{\Phi}_z , \tag{2}$$

dà luogo all'equazione

$$\frac{\partial \mathbf{g}}{\partial t} + \frac{\partial \boldsymbol{\psi}_x}{\partial x} + \frac{\partial \boldsymbol{\psi}_y}{\partial y} + \frac{\partial \boldsymbol{\psi}_z}{\partial z} = \mathbf{F} , \tag{3}$$

dove le ψ, in base alle (1_d), verificano ancora le relazioni di simmetria

$$\psi_{zy} = \psi_{yz} \quad , \quad \psi_{xz} = \psi_{zx} \quad , \quad \psi_{yx} = \psi_{xy} .$$

Moltiplicando invece la (1_b) scalarmente per $\mathbf{v}$, la (1_c) algebricamente per $\frac{v^2}{2}$, e sommando membro a membro, si arriva, dopo facili trasformazioni del secondo membro, all'equazione

$$(4)\qquad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\mu v^2}{2}\right) + \operatorname{div}\left(\frac{\mu v^2}{2}\mathbf{v}\right) + \operatorname{div}\Theta - \\ - \left[\Phi_x \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x} + \Phi_y \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial y} + \Phi_z \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial z}\right] = \mathbf{v} \times \mathbf{F},$$

dove si è posto

$$(5)\qquad \Theta = (\mathbf{v} \times \Phi_x)\,\mathbf{i} + (\mathbf{v} \times \Phi_y)\,\mathbf{j} + (\mathbf{v} \times \Phi_z)\,\mathbf{k}$$

($\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$, $\mathbf{k}$ vettori unitarî fondamentali).

3. Prima di procedere, giova fare un'osservazione di carattere matematico.

Sieno $\mathbf{v}$ ed f funzioni assegnate del posto (x, y, z) e del tempo, e si consideri l'equazione

$$(6)\qquad \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial t} + \operatorname{div}(\varepsilon_1 \mathbf{v}) = f$$

lineare a derivate parziali del 1° ordine rispetto alla funzione (scalare) ε_1 di x, y, z, t.

In virtù dei teoremi fondamentali d'esistenza, una tale equazione (soddisfatte che siano debite condizioni qualitative) determina completamente ε_1 in ogni istante, quando siano assegnati (per tutti i punti del campo che si considera) i suoi valori iniziali.

Prendiamo in particolare

$$f = -\left[\Phi_x \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x} + \Phi_y \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial y} + \Phi_z \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial z}\right],$$

e notiamo che le dimensioni di f sono con ciò quelle di una potenza per unità di volume ($l^{-1}\,t^{-3}\,m$ coi simboli di Maxwell). La incognita ε_1, ha in tal caso, come ovviamente apparisce dalla struttura del primo membro, le dimensioni $l^{-1}\,t^{-2}\,m$, cioè quelle di una densità d'energia.

Da quanto precede risulta che tale densità d'energia ε_1 viene determinata dalla (6) a meno di una, *a priori* arbitraria, distribuzione statica.

4. Vediamo di riconoscere, in alcuni casi particolari, ciò che effettivamente è la ε_1 dianzi introdotta.

Apparisce tosto che nei casi dinamici più semplici (solido rigido e fluido perfetto incomprimibile) la ε_1 si riduce a una costante. Infatti, l'esame del secondo membro della (6) mostra (avuto riguardo: nel primo caso alle condizioni di rigidità; nel secondo al fatto che gli sforzi si riducono alla pressione p, e che si ha $\operatorname{div}\mathbf{v} = 0$) che esso è nullo. La (6) s'integra

allora, ponendo $\varepsilon_1 = \text{cost}$. Supponendo essere la ε_1 la densità d'una energia diversa dalla cinetica attribuita alla materia, essa è costante durante il moto. Difatti non esistono in questi sistemi scambi coll'esterno di energia che non sia cinetica.

Caso di un fluido perfetto comprimibile. — In questo caso, nell'equazione del moto i termini provenienti dagli sforzi si riducono a $-\operatorname{grad} p$, e la (4) si scrive, conseguentemente,

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\mu v^2}{2}\right) + \operatorname{div}\left(\frac{\mu v^2}{2}\mathbf{v}\right) + \operatorname{div} p\mathbf{v} - p \operatorname{div} \mathbf{v} = \mathbf{v} \times \mathbf{F}. \tag{7}$$

Si osservi che $\operatorname{div} \mathbf{v}$ è la dilatazione per unità di tempo θ, per cui, dopo introdotto il volume specifico $v = \frac{1}{\mu}$, si ha

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = \theta = \frac{1}{v}\frac{dv}{dt}. \tag{8}$$

Integriamo la (7) ad uno spazio S: tenendo conto della precedente, si ha

$$\int_S \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\mu v^2}{2}\right) dS - \int_\sigma \frac{\mu v^2}{2}(\mathbf{v} \times \mathbf{n})\, d\sigma - \int_S p\theta\, dS =$$
$$= \int_S (\mathbf{v} \times \mathbf{F})\, dS + \int_\sigma p(\mathbf{v} \times \mathbf{n})\, d\varrho,$$

σ designando il contorno del campo S, ed $\mathbf{n}$ un vettore unitario diretto secondo la normale in un punto generico di σ, verso l'interno di S.

Il primo integrale del primo membro dà la variazione dell'energia cinetica contenuta in S, supposto fisso il contorno; il secondo rappresenta il flusso di tale energia attraverso il contorno: la loro differenza esprime quindi la variazione, nell'unità di tempo, dell'energia cinetica della massa racchiusa in S all'istante t. Poichè i due integrali del secondo membro ci dànno il lavoro delle forze, l'integrale $-\int_S p\theta\, dS$ deve rappresentare l'incremento dell'energia *interna* del fluido: in questo caso, della energia elastica, attesa la comprimibilità, e trattandosi d'un fluido perfetto.

Per l'equazione che definisce i gas perfetti, p è funzione della sola v. Si ponga

$$p = -\frac{du(v)}{dt}. \tag{9}$$

Riconosceremo che la funzione $u(v)$, definita a meno di una costante, è l'energia interna per unità di massa. Poniamo infatti

$$E_i = \int u(v)\, dm,$$

ove l'integrale è esteso alla massa contenuta in S. Poichè *dm* non varia durante il moto, si può derivare sotto il segno rapporto a t: si avrà, badando che si può porre $dm = \frac{dS}{v}$ e ricordando le (8) e (9),

$$\frac{dE_i}{dt} = \int_S \frac{du}{dv}\frac{dv}{dt}\frac{1}{v}\,dS = -\int p\theta\,dS\,.$$

Per quanto si disse dell'ultimo integrale, apparisce che $u(v)$ è effettivamente l'energia interna del fluido per unità di massa.

A questo punto ripigliamo l'equazione (6), scrivendone il primo membro in forma diversa ma equivalente:

$$\frac{d\varepsilon_1}{dt} + \varepsilon_1 \operatorname{div} \mathbf{v} = -p \operatorname{div} \mathbf{v}\,.$$

Essa diventa, per la (8) e dopo aver moltiplicato per v,

$$v\frac{d\varepsilon_1}{dt} + \varepsilon_1 \frac{dv}{dt} = -p\frac{dv}{dt}\,,$$

che può anche scriversi, tenendo presente la (9),

$$\frac{d}{dt}(v\varepsilon_1) = \frac{du}{dv}\frac{dv}{dt} = \frac{du}{dt}\,.$$

Un integrale si ha subito, ponendo

$$\varepsilon_1 = \frac{u}{v} = \mu u\,.$$

La ε_1 ci si presenta allora come l'energia interna del fluido per unità di volume.

Caso del solido elastico. — Osserviamo che per gli sforzi si può porre

$$\Phi_{xx} = -\frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \xi_{xx}}\,,\quad \Phi_{yy} = -\frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \xi_{yy}}\,,\ \ldots\,,\quad \Phi_{yz} = -\frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \xi_{yz}}\,,$$

essendo $\mathcal{E}_e$ il potenziale elastico, e le ξ le componenti di deformazione.

La (6) si scrive, in questo caso,

$$\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial t} + \operatorname{div}(\varepsilon_1 \mathbf{v}) = \frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \xi_{xx}}\xi'_{xx} + \frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \xi_{yy}}\xi'_{yy} + \cdots$$

$$\cdots + \frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \xi_{xy}}\xi'_{xy} + \cdots + \frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \xi_{zy}}\xi'_{zy}\,,$$

che equivale alla

$$\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial t} + \operatorname{div}(\varepsilon_1 \mathbf{v}) = \frac{d\mathcal{E}_e}{dt}.$$

Nei limiti d'approssimazione della teoria dell'elasticità, è permesso di trattare, così la velocità come il potenziale $\mathcal{E}_e$, quali infinitesimi (di primo e di secondo ordine rispettivamente); e poichè, nello stesso àmbito d'approssimazione, la derivata totale coincide colla parziale, si può soddisfare alla precedente equazione assumendo $\varepsilon_1 = \mathcal{E}_e$, uguale cioè all'energia elastica del solido per unità di volume.

5. *Espressione del flusso d'energia.* — Ciò premesso, sostituiamo nella (4), a $\left(\Phi_x \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x} + \Phi_y \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial y} + \Phi_z \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial z}\right)$, il suo valore fornito dalla (6). Posto

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{\mu v^2}{2},$$

la (4) stessa diventa

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \operatorname{div}(\varepsilon \mathbf{v}) + \operatorname{div} \Theta = \mathbf{v} \times \mathbf{F}. \tag{4'}$$

Dalle considerazioni svolte nel numero precedente, siamo condotti a generalizzare, per un sistema continuo di tipo qualsiasi, la interpretazione di ε_1, risguardandola quale una energia addizionale (di specie dipendente dalla natura del mezzo) spettante alle singole particelle materiali. Il relativo trasporto s'opera quindi col moto della materia (al pari di ciò che avviene per l'energia cinetica). Allora la (4′) ci dice che l'energia complessiva ε varia come se, venendo somministrato dall'esterno al sistema il lavoro delle forze di massa, il flusso d'energia fosse (a meno di un inessenziale vettore solenoidale) definito da

$$X = \varepsilon \mathbf{v} + \Theta. \tag{10}$$

A giustificazione di questo asserto, basta considerare un generico spazio S, e notare che la variazione (nell'unità di tempo) dell'energia ivi distribuita, $\int_S \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} dS$, può esser scritta, in virtù della (4′),

$$\int_S (\mathbf{v} \times \mathbf{F})\, dS + \int_\sigma \chi_n\, d\sigma;$$

designando con σ il contorno di S, e con n la normale vòlta all'interno [1].

[1] Cfr., in proposito del flusso d'energia, Wien, Wied. Ann., 45, pag. 685, 1892; Volterra, Atti Acc. Torino, 34, pag. 366, 1899; oppure, in forma più comprensiva, la recente Nota della sig.na Ferrari, in questi Rendiconti, vol. XXII, pag. 761, 1° sem. 1913.

6. Concludendo, per quanto precede, vediamo che le equazioni della dinamica classica dei sistemi continui si possono presentare nella forma:

$$(11_a) \qquad \mathbf{g} = \mu \mathbf{v}\,,$$

$$(11_b) \qquad \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial t} + \frac{\partial \psi_x}{\partial x} + \frac{\partial \psi_y}{\partial y} + \frac{\partial \psi_z}{\partial z} = \mathbf{F}\,,$$

$$(11_c) \qquad \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \operatorname{div} \chi = \mathbf{v} \times \mathbf{F}\,,$$

dove le ψ si esprimono, secondo le (2), mediante gli sforzi, quantità di moto e velocità; la ε è somma dell'energia cinetica e della ε_1, integrale della (6), e X è il flusso d'energia definito dalla (10).

Meccanica. — *Una proprietà di ubicazione dell'ellisse centrale.* Nota di A. Signorini, presentata dal Socio T. Levi-Civita [1].

Sia σ una superficie piana che supporrò sempre di densità $\text{cost} = \varrho$, e convessa (senza escludere che il suo contorno γ possa presentare delle cuspidi). Chiamando x, y i suoi assi centrali d'inerzia, r_x ed r_y i corrispondenti raggi di girazione, l'equazione

$$(1) \qquad \frac{x^2}{r_y^2} + \frac{y^2}{r_x^2} = 1$$

rappresenterà l'ellisse centrale. Mi propongo di dimostrare che tale ellisse è completamente interna a σ: ciò che in certo modo fa riscontro a una ben nota proprietà di ubicazione del baricentro di un'area piana convessa [2].

Per le aree σ che capita di considerare nella Meccanica applicata, la proprietà in questione si trova, caso per caso, sempre soddisfatta, e questo ha forse contribuito a fare adottare per l'ellisse (1) la denominazione di centrale. Nel caso generale — tenendo conto [3] che la distanza del baricentro da una tangente all'ellisse centrale coincide col raggio di girazione baricentrale corrispondente [4] — tale proprietà si può considerare come un corollario immediato del seguente teorema:

[1] Pervenuta all'Accademia il 25 settembre 1914.

[2] Si osservi, a questo proposito, che l'ellisse d'inerzia

$$r_x^2 x^2 + r_y^2 y^2 = \frac{1}{\varrho^2}$$

non può possedere una proprietà del genere di quella enunciata: non risultando la sua posizione rapporto a σ, invariante rispetto alla scelta delle unità di misura.

[3] Cfr., ad es., Levy, *La statique graphique et ses applications aux constructions* (Paris, Gauthier-Villars, 1907), 1ère Partie, § 245.

[4] Voglio dire, col raggio di girazione relativo all'asse baricentrale parallelo alla retta considerata.

Per un'area σ il rapporto tra la distanza del baricentro da una tangente al contorno, e il raggio di girazione baricentrale corrispondente, non è mai inferiore a $\sqrt{2}$ (cioè al valore che esso assume allora, e allora soltanto, che σ sia un triangolo, e la tangente considerata coincida con uno dei suoi lati).

Le semplici considerazioni di cui mi sono valso per dimostrare questo teorema, mi hanno anche permesso di dare la soluzione completa del problema seguente: Date tre rette parallele τ, τ_1, τ_2, determinare, tra tutte le superficie σ tangenti a τ_1 e τ_2, quelle che, supposte omogenee, hanno, rispetto a τ, il massimo raggio di girazione.

1. Siano:

β un asse baricentrale di σ;

B e B′ i suoi punti d'incontro con γ;

τ_1 e τ_2 le due tangenti a γ parallele a β;

$T_1(T_2)$ l'estremo del segmento di contatto tra $\tau_1(\tau_2)$ e γ (1), che prima s'incontra quando sopra γ si va da B a B′ senza toccare $\tau_2(\tau_1)$;

γ_1 e γ_2 le due parti in cui l'arco T_1BT_2 risulta diviso dal punto B;

X(Y) un punto qualunque di $\gamma_1(\gamma_2)$.

Escludiamo che l'arco T_1BT_2 coincida totalmente col segmento T_1T_2, e, detti rispettivamente P, Q, R i punti d'incontro con t_1, b, t_2 della retta XY (che, ove sia $X \equiv Y \equiv B$, intenderemo coincidente colla tangente in B a γ_2), prendiamo a considerare i momenti statici M_β, rispetto a β, dei due triangoli curvilinei BYQ, RYT_2 (supposti, s'intende, ambedue di densità cost $= \varrho$).

$M_\beta(BYQ)$ è nullo per $Y \equiv B$ e, al variare di Y da B a T_2, non decresce mai: $M_\beta(RYT_2)$ non cresce mai al variare di Y da B a T_2, e per $Y \equiv T_2$ si annulla. Potremo dunque far corrispondere ad ogni posizione di X una posizione Y_x di Y per la quale, dette P_x, Q_x, R_x le rispettive posizioni di P, Q, R, risulti

$$M_\beta(BY_x Q_x) = M_\beta(R_x Y_x T_2):$$

e ciò in un sol modo, tutte le volte che l'arco XBT_2 non si riduca al segmento XT_2, nel qual caso, per qualunque posizione di Y, risulta

$$M_\beta(BYQ) = M_\beta(RYT_2) = 0.$$

Contrassegniamo ancora con M_β i momenti statici, rispetto a β, dei due triangoli curvilinei BXQ_x e P_xXT_1 (supposti anch'essi ambedue di densità cost $= \varrho$). Per $X \equiv B$, è $M_\beta(BXQ_x) = 0$; per $X \equiv T_1$, è $M_\beta(P_xXT_1) = 0$; d'altra parte i due momenti considerati variano con continuità al variare

(1) Le ipotesi fatte rispetto a γ, non escludono che esso possa avere dei tratti rettilinei.

di X, e inoltre, per l'esclusione fatta, non possono annullarsi contemporaneamente. Se ne deduce che, dentro l'arco BT_1, esisterà almeno una posizione X^* di X [1] tale che, dette Y^*, P^*, Q^*, R^* le posizioni corrispondenti di Y_x, P_x, Q_x, R_x, non solo sarà

$$M_\beta(BY^*Q^*) = M_\beta(RY^*T_2)\,, \tag{2}$$

ma anche

$$M_\beta(BX^*Q^*) = M_\beta(P^*X^*T_1) \neq 0\,. \tag{3}$$

Sia allora σ' la superficie piana limitata dall'arco $T_1B'T_2$ e dalla spezzata $T_1P^*R^*T_2$. In conseguenza delle (2), (3), è subito visto che σ' (supposta omogenea), avrà, come σ, il suo baricentro su β. È poi facile di convincersi che il suo raggio di girazione rispetto a β sarà sempre maggiore di quello di σ. Invero — designando con (BY^*Q^*) e $I_\beta(BY^*Q^*)$ l'area e il momento d'inerzia, rispetto a β, del triangolo curvilineo BY^*Q^*, e adottando notazioni analoghe per le altre superficie che occorre considerare — poichè ogni punto di $R^*Y^*T_2$ (di $P^*X^*T_1$) è più discosto da β che non ogni punto di BY^*Q^* (di BX^*Q^*), avremo [2], per la (2),

$$\begin{cases} (BY^*Q^*) \geq (R^*Y^*T_2) \\ I_\beta(BY^*Q^*) \leq I_\beta(R^*Y^*T_2)\,, \end{cases}$$

e, per la (3),

$$\begin{cases} (BX^*Q^*) > (P^*X^*T_1) \\ I_\beta(BX^*Q^*) < I_\beta(P^*X^*T_1)\,. \end{cases}$$

Dopo questo, con un'ovvia ripetizione del ragionamento ora svolto, si perviene alla conclusione che, se σ non è un trapezio avente le basi su τ_1 e τ_2, si può sempre costruire un trapezio di tale specie che, supposto omogeneo, contemporaneamente goda delle seguenti proprietà:

1°) abbia il suo baricentro su β;

2°) abbia, rispetto a β, un raggio di girazione superiore a quello di σ.

(1) Facilmente si potrebbe provare che X^* risulta univocamente determinato.

(2) Sia infatti $f(x)$ una funzione di x mai negativa negli intervalli (a,b) e (c,d) ove

$$0 < a < b \leq c < d\,.$$

Se è

$$\int_a^b x\, f(x)\, dx = \int_c^d x\, f(x)\, dx \neq 0\,,$$

sarà pure

$$\int_a^b f(x)\, dx > \frac{1}{b}\int_a^b x\, f(x)\, dx > \frac{1}{c}\int_c^d x\, f(x)\, dx > \int_c^d f(x)\, dx\,,$$

e

$$\int_a^b x^2 f(x)\, dx < b\int_a^b x\, f(x)\, dx < c\int_c^d x\, f(x)\, dx < \int_c^d x^2 f(x)\, dx\,.$$

2. In un trapezio omogeneo di basi a, b e di altezza h, la distanza del baricentro da a è

$$d = \frac{h}{3} \frac{a + 2b}{a + b}, \tag{4}$$

e il raggio di girazione rispetto ad a:

$$r = h \sqrt{\frac{a + 3b}{6(a + b)}}.$$

In conseguenza, detto r_β il raggio di girazione relativo all'asse baricentrale β parallelo alle basi, si ha:

$$\left(\frac{r_\beta}{d}\right)^2 = \frac{r^2}{d^2} - 1 = \frac{h^2}{6d^2} \left\{ 1 + \frac{2}{1 + \frac{a}{b}} \right\} - 1;$$

ed anche $\left(\text{poichè } \frac{1}{1 + \frac{a}{b}} = \frac{3d}{h} - 1\right)$:

$$\left(\frac{r_\beta}{d}\right)^2 = \frac{h^2}{6d^2} \left\{ \frac{6d}{h} - 1 \right\} - 1. \tag{5}$$

Se ne deduce che, fissato h, il rapporto $\frac{r_\beta}{d}$ assume il suo massimo valore per $d = \frac{h}{3}$, cioè [essendo in tal caso, per la (4), $b = 0$] quando il trapezio considerato si riduca ad un triangolo con un lato parallelo a β.

Questo fatto, posto in relazione colla conclusione finale del paragrafo precedente, fornisce senz'altro la dimostrazione completa del teorema enunciato.

3. Mantenendo le denominazioni del § 1, sia τ una retta parallela a β (e non necessariamente complanare a σ), τ' la sua proiezione sul piano di σ, s la distanza tra τ e τ'.

Riferito il piano di σ ad un sistema cartesiano ortogonale in cui la retta τ' coincida coll'asse delle y, siano x_1, x_2 e $x_1 + d_1$ i valori di x corrispondenti alle rette τ_1, τ_2 e β. Se fissiamo il verso positivo dell'asse delle x in modo che risulti $d_1 > 0$ (e quindi anche $x_2 - x_1 > 0$), pur di supporre che la distanza di τ' e τ_1 non superi la distanza di τ' e τ_2, risulterà anche

$$x_1 + x_2 \geq 0.$$

Colle denominazioni adottate, detti r_τ, r_{τ_1} i raggi di girazione di σ rispetto a τ e τ_1, avremo

$$r_\tau^2 = r_{\tau_1}^2 + (d_1 + x_1)^2 + s^2 - d_1^2.$$

D'altra parte, per le conclusioni dei precedenti paragrafi [in particolare per la (5)], si ha

$$r^2_{\tau_1} \leq \frac{(x_2 - x_1)^2}{6} \left\{ \frac{6d_1}{x_2 - x_1} - 1 \right\}.$$

Ne segue

$$(6) \qquad r^2_{\tau_1} \leq d_1(x_1 + x_2) + s^2 + x_1^2 - \frac{1}{6}(x_2 - x_1)^2 ,$$

ove, come nella precedente relazione, varrà il segno di eguaglianza, allora, e allora soltanto, che σ sia un trapezio colle basi su τ_1 e τ_2.

Rileviamo inoltre che, qualunque sia σ, è

$$(7) \qquad \frac{1}{3}(x_2 - x_1) \leq d_1 \leq \frac{2}{3}(x_2 - x_1) ,$$

valendo il primo (secondo) segno di eguaglianza allora, e allora soltanto, che σ sia un triangolo con un lato su τ_1(su τ_2) e il vertice opposto su τ_2 (su τ_1). Invero, se σ è un trapezio colle basi su τ_1 e τ_2, la (7) è una conseguenza immediata della (4): se σ non è un trapezio colle basi su τ_1 e τ_2, la (7) si presenta ancora come una conseguenza della (4), quando si tenga conto che si può sempre (come abbiamo visto al § 1) costruire un tale trapezio che abbia il baricentro su β [1].

In base alla (7), dalla (6) si deduce

$$r^2_{\tau} \leq \frac{l}{6}(3x_2 - x_1)(x_2 - x_1) + s^2 ,$$

[1] La (7) si può dimostrare direttamente nel modo seguente: Sia $\sigma_1(\sigma_2)$ la parte di σ compresa nella striscia limitata dalle due rette parallele β e $\tau_1(\beta$ e $\tau_2)$. Poichè γ è convesso, il triangolo $\sigma_2^\star$ di vertici B, B', T_2 sarà necessariamente contenuto in σ_2: di più, se si esclude che sia

$$d_1 > \frac{1}{3}(x_1 - x_2) ,$$

sempre perchè γ è convesso, bisognerà ammettere che tra i parallelogrammi aventi una delle basi coincidente con BB', e l'altra situata su τ_1 ed $= \frac{3}{2}$ BB', ne esista almeno uno, $\sigma_1^\star$, contenente σ_1. Supposte le superficie $\sigma_1, \sigma_1^\star, \sigma_2, \sigma_2^\star$ tutte e quattro di densità cost $= \varrho$, poichè i momenti statici di σ_1 e σ_2 rispetto all'asse baricentrale β sono eguali, il momento statico rispetto a β di $\sigma_2^\star$ non potrà superare quello di $\sigma_1^\star$. Ne segue, detta b la lunghezza di BB',

$$\frac{b(x_2 - x_1 - d_1)^2}{6} \leq \frac{2bd_1^2}{3}$$

cioè

$$d_1 \geq \frac{1}{3}(x_2 - x_1) .$$

valendo il segno di eguaglianza allora, e allora soltanto, che σ sia un triangolo con un lato su τ_2, e il vertice opposto su τ_1. In definitiva possiamo dunque concludere che:

Fra tutte le superfici σ tangenti a τ_1 e τ_2 il massimo valore di r_τ corrisponde ai triangoli aventi un lato su τ_2 e il vertice opposto su τ_1, per ognuno dei quali è

$$r_\tau = \sqrt{\frac{1}{6}(3x_2 - x_1)(x_2 - x_1) + s^2} \cdot$$

Fisica. — *Sul lampo*. Nota del prof. V. Monti, presentata dal Corrisp. A. Battelli [1].

1. — Lo studio fotografico del lampo con lastre in movimento ha mostrato da tempo che la scarica temporalesca consta d'una serie di scariche elementari, succedentisi a brevi intervalli di tempo, lungo un medesimo canale atmosferico. Per lo più la precede e prepara una serie di fiocchi o pennacchi elettrici, che si allungano sempre più, fino a trasformarsi nella vera e propria scintilla.

Qualche considerazione, forse non inutile, potrà farsi su questo argomento, comparando le condizioni del lampo a quelle che per la scarica a pennacchio sperimentale sono state fissate dai fisici. Una sintesi di tali condizioni costituisce la teoria di questo genere di scarica, teoria che è stata enunciata da Przibram (*Wien. Ber.*, 1904). La comparazione in parola è tanto più autorizzata, in quanto che l'intensità del campo atmosferico necessaria alla produzione delle scariche temporalesche è dell'ordine 10^4 volt-cm. (cfr. Schmidt, *Met. Zeitschr.*, 1907), cioè dell'ordine medesimo dell'intensità necessaria a produrre le scariche sperimentali.

La teoria citata importa che la lunghezza di un pennacchio elettrico sia in relazione colla mobilità specifica degli ioni, e che sia maggiore quando:

a) è maggiore il ritardo della scarica;

b) è maggiore l'intensità della corrente che carica l'elettrodo da cui si spicca il pennacchio;

c) è minore l'intensità del campo necessario alla ionizzazione per urto, cioè è maggiore il medio cammino libero degli ioni.

Oltre a ciò, la lunghezza del pennacchio dipende dalla capacità dell'elettrodo in modo complesso, a cui si accennerà più avanti.

Volendo estendere questi risultati alla scarica temporalesca, bisognerà considerare come elettrodi quelle parti delle nubi o del suolo che si scari-

[1] Pervenuta all'Accademia il 18 ottobre 1914.

cano a mezzo del lampo; la capacità assume qui valori notevoli. P. es., un tratto di nube la cui area rivolta alla terra sia un cerchio di 50 metri di raggio e si trovi a 1000 metri dal suolo, ha una capacità di 60 metri all' incirca. La conducibilità elettrica del suolo non ha bisogno di definizione; ma quella della porzione di nube che prende parte alla scarica va, come già fu avvertito da M. Töpler, intesa in un modo tutto speciale. Qui l'elettricità si muove come in un quadro scintillante, e si richiede, per questo, che l' intensità del campo vi sia superiore ad un valore minimo, dipendente dalla ripartizione delle gocciole, ed eventualmente da un anteriore movimento elettrico che abbia modificato la ionizzazione tra gocciola e gocciola.

Il ritardo della scarica, cioè il tempo tra l' istante in cui l'atmosfera comincia ad essere sottoposta al minimo d' intensità del campo necessario per la scarica esplosiva e l' istante in cui questa incomincia, dipenderà certamente, nel caso nostro come nei casi sperimentali, dal modo come il detto minimo d' intensità si stabilisce. Di questi modi ve n' ha infiniti; per alcuni più importanti si rimanda alla classica memoria di O. Lodge sui parafulmini.

Se dunque si considera il caso, p. es., di un fulmine discendente, la lunghezza del primo pennacchio che si protende verso il suolo e crea il canale di scarica avrà una lunghezza dipendente dagli accennati elementi e dall' intensità del processo di separazione elettrica da cui proviene.

Quanto all'accennata influenza della capacità, questa può essere diversa a seconda dei casi. La teoria mostra, infatti, che la lunghezza d'un pennacchio cresce, a parità delle altre condizioni, col crescere della capacità dell'elettrodo onde si spicca; ma mostra, altresì, che ciò ha luogo per piccole capacità e piccole intensità della corrente di carica. Per le grandi capacità la cosa cambia, dipendentemente dalla varia mobilità specifica degli ioni. Il pennacchio allora si contrae, e ciò avviene prima per quello positivo e poi per quello negativo. E servono di prova quelli ottenuti da Holtz con elettrodi sferici di dimensioni via via maggiori, in cui si osservava che, al crescere del raggio, i pennacchi negativi si allungavano, e quelli positivi si contraevano.

Se ora si pensa alle grandi capacità che funzionano nel processo del lampo; se si aggiunge l'altra circostanza che in Lehmann (*Die elektr. Lichterschein*, Halle. 1898) si hanno più esempî di pennacchi negativi non meno lunghi dei corrispondenti positivi, ottenuti con correnti le cui intensità arrivavano a 3 amp., si comprenderà doversi stare in guardia contro la tendenza ad assumere come di regola positivi i pennacchi fulminei, solo perchè nei più comuni casi sperimentali il pennacchio positivo è tanto più sviluppato del negativo corrispondente.

Invece, date le ricordate circostanze; date le brusche inversioni a cui il campo elettrico atmosferico va soggetto durante un temporale; dato infine che non tutti i varî processi di separazione elettrica nelle nubi forni-

scono a queste elettricità dello stesso segno, si vede essere non del tutto improbabile che i pennacchi fulminei negativi non siano meno frequenti dei positivi.

Questa ragione cospira forse con un'altra tutta diversa, enunciata da Töpler a spiegare il fatto da lui osservato nelle rocce fulminate (*Met. Zeitschr.*, 1901), e prima di lui constatato anche da Folgheraiter (*Framm. di geofis.*, 1897 e 1900): che, nel maggior numero dei casi, la distribuzione magnetica indotta corrisponde ad una scarica diretta dal suolo verso l'alto.

2. — La scarica o pennacchio non suol dar luogo ad un notevole sviluppo di calore. È però giocoforza riconoscere che, fin dal primo pennacchio di un fulmine o di un lampo, l'aria del canale di scarica si espande, per l'aumento di temperatura; molti argomenti che, qui citati, non riuscirebbero nuovi, portano ad ammettere ciò, e quindi a dedurne, come logica conseguenza, che nello stesso canale cresca il medio cammino libero degli ioni.

Ma una delle conseguenze della teoria che qui stiamo applicando è che, al crescere di questo medio cammino, diminuisca la ramificazione del pennacchio. Si comprende, allora, che, al succedersi delle scariche elementari nello stesso canale di un lampo, la ramificazione di questo si faccia sempre più povera. L'osservazione ha, per conto suo, rilevato da parecchio tempo questa proprietà, che è stata enunciata come generale, sull'esame di molte fotografie, da Prinz (*Fortschr. d. Phys.*, 1903).

Un altro fatto enunciato dallo stesso A. (che cioè i lampi brevi, ma forti, sono poco ramificati), s'interpreta assai bene con considerazioni ovvie, fondate su quanto precede.

Vulcanologia. — *Ricerche sulle esalazioni dell'Etna* [1]. Nota I di G. Ponte, presentata dal Corrispondente Giov. Di-Stefano [2].

La nuova teoria del Brun sulla anidrità dei gas magmatici ha aperto un nuovo e vasto campo di ricerche sperimentali sulle esalazioni vulcaniche riguardate dal punto di vista geochimico e geofisico. E poichè, le conseguenze di straordinario significato, a cui porta questa teoria, fanno considerare diversamente da come per il passato i fenomeni vulcanici, spetta a chi si occupa di questi studî, e risiede vicino ad un vulcano, di fare tutte quelle ricerche che gli sono possibili.

Una roccia vulcanica portata al punto di fusione si comporta come la lava nella sua fase di parossismo; i gas da essa esalanti sono anidri indi-

(1) Dall'Istituto di mineralogia e vulcanologia dell'Università di Catania.

(2) Pervenuta all'Accademia il 9 ottobre 1914.

pendentemente dalla posizione geografica del vulcano e dalla natura petrografica del suo magma (¹). Questi sono in riassunto i nuovi risultati presentati dal Brun, che verranno qui appresso verificati assieme alle due leggi del Deville (²), così espresse:

1. « La natura delle fumarole di un vulcano attivo cambia, in una data epoca, con la distanza dal centro eruttivo ».

2. « La natura delle esalazioni di un vulcano attivo in un determinato posto varia col tempo che passa tra il principio e la fine della eruzione ».

Le tre recenti eruzioni dell'Etna, avvenute nel 1908, 1910 e 1911, hanno permesso osservazioni di un certo interesse per la verifica delle leggi sovra esposte.

È stato dimostrato (³) che le recenti eruzioni laterali dell'Etna hanno avuto immediata relazione con il camino eruttivo, in testa al quale si apre il cratere centrale rimasto sempre il centro delle manifestazioni vulcaniche, per quanto la struttura del suo cratere non possa permettere un trabocco di lava dall'orlo. Prima che il magma superi considerevolmente la gola del camino eruttivo si apre una via laterale *infra stratum*, per la quale la lava si dirige verso i fianchi del vulcano. Cosicchè, durante ogni eruzione laterale, il cratere centrale è sede di esalazioni primarie, le quali però, prima di superare l'orlo e venir fuori, debbono attraversare parte del camino eruttivo e tutto l'imbuto craterico. Lungo questo tragitto essi subiscono, per azione del vapor d'acqua e dell'aria atmosferica considerevoli trasformazioni.

Durante l'eruzione del 1911, i cui fenomeni si svolsero, rispetto alle altre, in condizioni favorevoli per le osservazioni degli studiosi, dal cratere centrale dell'Etna erano emesse enormi masse di cenere e di gas fra cui CO_2, SO_2 ed HCl con poco vapor d'acqua, come risultò dalle analisi qualitative fatte sul posto. La temperatura del suolo, 50 metri circa al disotto dell'orlo, raggiungeva gli 85°, ed ivi il terreno era umido; vicino all'orlo era coperto di sublimazioni di zolfo miste a zolfo fuso, il che dimostrava che la temperatura in quel posto aveva dovuto raggiungere i 113° nei momenti in cui la massa dei gas esalanti si riversava da quel lato.

Dalle ricerche analitiche fatte (⁴) sulla cenere, risultò che essa conteneva tracce di HCl; nell'acqua lasciava disciogliere 2,40 p. c. di solfato di calcio, 0,34 p. c. di cloruro sodico, con tracce di silice, di magnesio, d'alluminio, di

(¹) A. Brun, *Recherches sur l'exhalaison volcanique*. Genève, 1911.

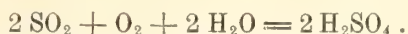
(²) Ch. Sainte-Claire-Deville, *Mémoire sur les émanations volcaniques*. Bull. Soc. géol. de France (1856-1857), pag. 254. — *Sur les émanations volcaniques*. Comptes Rendus. (1856), *43*, pag. 955.

(³) G. Ponte, *Meccanismo delle eruzioni etnee*. Rivista vulcanologia, vol. I, fasc. 1, (1914), pp. 9-19.

(⁴) G. Ponte, *Sulla cenere vulcanica dell'eruzione etnea del 1911*. Rend. Acc. dei Lincei, vol. XXI, fasc. 3°, Roma (1912), pp. 209-216.

cloruri di potassio, ferro ed ammonio; fu ancora constatata, nella medesima cenere, la presenza di idrocarburi liquidi.

La considerevole quantità di H_2SO_4 combinato con il calcio rinvenuto nella cenere non è un prodotto primario delle esalazioni vulcaniche, poichè a circa 500° l'SO_3 si decompone in $SO_2 + O$. L'anidride solforosa, in presenza di aria e di poca acqua, dà acido solforico, secondo la seguente reazione:

$$2\,SO_2 + O_2 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4\,.$$

L'esperienza ha dimostrato che a 325° si ottiene il 65,58 % di H_2SO_4, a 350° il 50 %, a 409° il 18 %, a 483° il 7 %, ed a 500° si ha il limite della formazione dell'acido solforico. Questa reazione si ripete in grande imbuto craterico. Essa avviene ogni qualvolta l'anidride solforosa esalante dal magma nella gola vulcanica, innalzandosi assieme alla cenere rovente arriva in contatto con l'aria e con la poca acqua che evapora dalle pareti dell'imbuto craterico.

Alberto Brun nel 1910 osservò che al Kilauea, nel lago di fuoco Halemaumau, la temperatura era di 1260°, ed i gas raccolti all'orlo del cratere Pit, circa 80 m. distante dal lago erano costituiti da cloruri, fluoruri, cloro libero, acido cloridrico, anidride solforosa e gas del gruppo del carbonio; le misure igrometriche fatte, provarono che fra questi gas esisteva meno acqua di quanto ve ne era nell'aria circostante, tanto che egli potè stabilire che le esalazioni di quel cratere sono anidre. Alla distanza di 500 m. seguiva una fumarola acida ed umida; a 2500 m. le fumarole esistenti sul campo di lava avevano la temperatura di 120°-100°. Da queste fumarole esalavano vapori bluastri di zolfo e di acido solforico. Le fenditure delle fumarole contenevano zolfo, solfato di titanio solubile, solfati di ferro e di potassio. Più distante, a 3500 m., le solfatare del Banco di solfo avevano una temperatura di 80°, 84°, 88°, 90° e 96°. Dai buchi delle vescichette di lava si svolgeva una debole corrente di CO_2, e da tutte spiravano vapori di zolfo e nessuna traccia di SO_2. Infine le fumarole di 50° davano acqua pura.

Certamente, queste importanti osservazioni fatte al Kilauea sono una delle più belle conferme della prima legge del Deville; ma i fenomeni osservati al cratere centrale dell'Etna durante il parossismo eruttivo del 1911 e durante ogni eruzione intercraterica, non possono riferirsi alla legge del Deville, la quale ha solo valore per le fumarole la cui natura cambia in una data epoca con la distanza dal centro eruttivo. Qui invece si osserva che le esalazioni primarie provenienti dal centro eruttivo sono alterate dall'azione dell'aria e del vapore d'acqua durante il loro percorso nel cratere, risultandone prodotti simili a quelli di fumarole molto distanti dal centro eruttivo.

Nello studio delle esalazioni vulcaniche bisogna quindi tener presente fino a qual punto gli agenti esterni possono su esse avere influenza; senza

dire che alcuni gas reagiscono fra di loro già nel magma in modo diverso di quando sono fuori, ove si trovano variamente mescolati e in differenti condizioni fisiche. A tal riguardo sarebbe molto interessante di raccogliere i gas disciolti nel magma indipendentemente l'uno dall'altro, prima che qualsiasi reazione extramagmatica possa intervenire ad alterarne la primitiva composizione.

Quando un vulcano, pur non presentando un'eruzione di lava che si riversi sui suoi fianchi, emette dal cratere principale esalazioni primarie più o meno trasformate durante il loro tragitto dal camino eruttivo fino all'orlo craterico, esso deve ritenersi in eruzione; cioè a dire, finchè il magma lavico mantiene la sua temperatura di parossismo, le sue oscillazioni di livello dentro il camino eruttivo non hanno alcuna influenza sulla sua fase, e il vulcano dovrà ritenersi in continua attività.

L'Etna, che da parecchi anni mostra queste ininterrotte oscillazioni del magma lungo il suo camino principale con esalazioni primarie che si manifestano costantemente, sebbene variando di quantità, spesso accompagnate da emissioni di cenere con schegge e filamenti vetrosi, deve ritenersi in continua attività. L'alternarsi poi delle eruzioni, più o meno violente, del 1908, 1910 e 1911, deve considerarsi non come un risveglio eruttivo, ma come un aumento della massa del magma in parossismo.

La fase hawaiana osservata nel gennaio del 1911 [1] rappresenta appunto uno di tali aumenti dell'attività del vulcano. In questo caso il magma s'innalzò tanto dentro l'imbuto craterico, che si vedevano da lontano le proiezioni luminose dovute alle scorie roventi ed ai filamenti vetrosi che si riversavano sui fianchi del cono terminale, simulando dei trabocchi di lava.

Così può stabilirsi fermamente che l'Etna presenta due tipi di eruzione, pur mantenendosi sempre in attività: quelle intercrateriche, che sono continue; e quelle laterali, che sono intermittenti.

È importante ora vedere fin dove la seconda legge del Deville può riguardare una eruzione laterale dell'Etna, come quella del 1911.

Deboli scuotimenti del suolo e cupi boati avvertiti soltanto dagli abitanti della zona perietnea nelle prime ore del giorno 10 settembre, ed un enorme pino di vapori carichi di cenere, furono il primo segno di un aumento della attività eruttiva dell'Etna, che precedentemente si era mantenuto in apparente quiete, poichè le esalazioni primarie del camino eruttivo principale non hanno, da parecchi anni quasi mai cessato. Il giorno appresso si aprirono delle squarciature nel suolo sul versante nord-est del vulcano procedendo dalla base del cono terminale fin presso al monte Rosso, accompagnate da abbondanti esalazioni e da piccoli trabocchi di lava.

[1] G. Ponte, *Fase hawaiana dell'attività dell'Etna*. Rend. Accad. Lincei, vol. XX, 19 febbraio 1911.

Il magma, come è stato descritto in altre Note [1], si era aperta una via *infrastratum* ed era venuto a sgorgare, per varie bocche, a 1800 e a 1750 m. sul livello del mare.

Lungo la fenditura, laddove il canale episotterraneo, in cui scorreva la lava, era molto superficiale, due a cinque metri circa dal suolo, si avevano delle manifestazioni hawaiane, cioè semplici trabocchi di lava con formazione di piccoli conetti mammellonari; laddove invece la conduttura si trovava un po' più profonda fra gli strati del vulcano, da 10 a 15 m. dal suolo, si avevano esplosioni stromboliane e stromboliane miste. Dalle varie bocche emissive sgorgavano fiumi di lava che si muovevano con la velocità di 3 m. al secondo, su una pendenza di circa 20°.

La bocca emissiva più vicina al monte Rosso, apertasi presso i crateri del 1908, permise una più attenta osservazione dei fenomeni eruttivi. Nei primi tre giorni non fu possibile di appressarsi oltre ai 100 m. perchè il vento riversava i vapori acidi sfavorevolmente verso l'osservatore. Nella mattina del 14 settembre prevalse per circa 3 ore il vento di S-E e fu allora possibile di avvicinarsi a circa 50 m. dalla detta bocca, intorno alla quale andava crescendo un conetto di scorie rivestite di cloruri di rame e ferro. Nell'aria, a circa 40 m. dalla bocca eruttiva, si riscontrava considerevole quantità di CO_2, SO_2, HCl, poco vapor d'acqua e tracce di cloruri.

Al sesto giorno la portata della lava diminuì rapidamente, le esplosioni cessarono, e allora fu possibile di avvicinarsi lungo la fenditura, là dove erano avvenuti i primi trabocchi di lava. Ogni camino di esplosione era divenuto uno sfiatatoio delle esalazioni; ivi, nei momenti in cui il vento violento ripiegava i gas ed attenuava le radiazioni calorifere, fu possibile di introdurre dei tubi a vuoto sospesi a fili metallici, fino a farne toccare la punta fusibile di vetro con la lava rovente. Dopo circa 15 secondi la parte affusolata del tubo si fondeva, e, appena penetrato il gas, se ne riscaldava il foro d'entrata. Così, non solo fu possibile di raccogliere le esalazioni fuori del contatto dell'aria, ma ancora fu escluso che altri gas potessero penetrare nei tubi, con il raffreddamento all'aria.

Dall'analisi fatta dei gas, si ebbero i seguenti risultati:

CO_2	84,5	p. c.
N_2	8,2	
SO_2	1,2	
H_2S	1,6	
H_2	1,5	
CO	2,3	
CH_4	0,7	

[1] G. Ponte, *Meccanismo delle eruzioni etnee* (Rivista vulcanologica, Bd. I, H. 1, p. 9); id. *La violenta eruzione etnea del 1911* (Bollettino del C. A. I., 1913, pag. 225).

Fra le sostanze sublimate in ogni tubo, della capacità di circa 100 cm.³, si riscontrarono tracce di cloruri, e fluoruri di sodio, potassio e ferro, perfettamente anidri.

Il giorno 22 settembre fu possibile di avvicinarsi alla bocca emissiva presso il monte Rosso. Ne veniva fuori un tranquillo rivolo di lava, la cui crosta pastosa era talmente consistente che una spranga di ferro del peso di circa 6 kg., lanciata sulla corrente, rimbalzò producendo un suono come se fosse caduta sulla lava fredda. Anche qui si fece la raccolta dei gas; ma non potendo introdurre il tubo di vetro nella lava in movimento, la sua punta si aprì al primo urto sulla corrente, ed i gas, per conseguenza, penetrarono nel vuoto mescolati con l'aria. Durante tale operazione fu vista una fiammella bluastra penetrare dentro il tubo, il cui foro, divenuto rovente, si risaldò dopo l'entrata del gas. La temperatura misurata sulla crosta lavica era di circa 600°.

I gas analizzati diedero i seguenti risultati:

CO_2	32,7	p. c.
N_2	63,3	
SO_2	3,8	
H_2S	tracce	
CH_4	id.	
CO	id.	
gas rari	0,2	

Fra le sostanze condensate in un tubo di circa 110 cm.³ si rinvennero tracce di acqua con reazione acida, e tracce di floruri, cloruri e solfati di sodio, ammonio e ferro.

Non vi è alcun dubbio che dell'aria era penetrata nel tubo, ed il suo ossigeno era entrato in combinazione con i gas combustibili. Le numerose fiammelle che si vedevano accendere nella notte lungo la colata, (1) quando il vento spazzava i vapori acidi, sono ancora una conferma che l'ossigeno dell'aria entrava spesso in reazione con i gas magmatici. Le folate di vento producevano un abbassamento di temperarura della crosta lavica; e poichè tra i 500° ed i 600° possono avvenire alcune reazioni fra le quali quelle tra l'idrogeno e l'azoto formando ammoniaca, e tra l'anidride solforosa, l'ossigeno e l'acqua per dare acido solforico, che alla sua volta, reagendo sui cloruri volatili, poteva determinare la formazione dell'acido cloridrico libero, che si avvertiva nell'aria ad una certa distanza dai crateri, mentre mancava, come si è visto, nelle esalazioni primarie. A mano a mano che la lava lontano dalle bocche emissive andava consolidandosi, si formavano, sulle sponde della

(1) G. Ponte, *La violenta eruzione etnea del 1911.* Bollettino del Cl. alp. ital. (1913), pag. 228.

colata, delle fumarole ricche di cloruro ammonico la cui temperatura oscillava tra i 220 e i 150°.

Tutte queste osservazioni confermano la esattezza della seconda legge del Deville: che, cioè, la natura delle esalazioni di un vulcano attivo, in un determinato posto, varia col tempo che passa tra il principio e la fine della eruzione; ma bisognerebbe aggiungere che queste variazioni hanno come fattori la temperatura e gli agenti atmosferici.

A tal riguardo, il Brun ha detto che la conoscenza delle varie temperature riscontrate in un vulcano basta a caratterizzarne nettamente lo stato di attività, giacchè egli ha sostenuto che tutti i vulcani della terra esalano i medesimi gas a determinate temperature, tanto se il loro magma è di natura acida, quanto se è di natura basica; ma ciò corrisponderebbe praticamente qualora i gas esalanti, ad una data temperatura, venissero a trovarsi nel vuoto o a determinate condizioni nell'ambiente esterno, poichè, come si è visto, notevoli reazioni avvengono nelle esalazioni per influenza degli agenti atmosferici.

Chimica. — *Nuove ricerche sopra gli eteri alchilici di alcune ossime* [1]. Nota IV del dott. Luigi Alessandri, presentata dal Socio A. Angeli [2].

III. — **Parte sperimentale.**

Etere O-metilico della benzofenonossima (p. f. 60°). — Questo composto, come ho già detto prima, si separa con facilità dagli altri due mediante etere di petrolio; ma, greggio, contiene non indifferenti traccie di essi, i quali, essendo molto poco solubili in etere petrolico da soli, si separano, concentrando le soluzioni, insieme col prodotto stesso. Conviene perciò concetrarne le soluzioni non troppo, in modo che cristallizzi appena un po' del prodotto principale, lasciando anche lungo tempo a sè: con esso allora si separano quasi totalmente gli altri due, e le acque madri d'un tal miscuglio dànno subito composto assai puro. Questo, ricristallizzato più volte dal medesimo solvente, fuse infine costantemente a 60°, presentandosi in grossi cristalli prismatici o tabulari, incolori: per la determinazione dell'azoto vennero seccati nel vuoto su acido solforico. Per la determinazione di carbonio e idrogeno vennero ricristallizzati da alcool e seccati nel vuoto su acido solforico, fino a peso costante.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica del R. Istituto di Studî superiori di Firenze.

[2] Pervenuta all'Accademia il 2 agosto 1914.

I. gr. 0,1889 di sostanza dettero gr. 0,5490 di CO_2 e gr. 0,1074 di H_2O.

II. gr. 0,1399 di sostanza dettero cc. 7,9 di azoto a 8° e 761 mm.

In cento parti

	Trovato		Calcolato per $C_{14}H_{13}O$
	I	II	
C	79,26	—	79,62
H	6,37	—	6,16
N	—	6,87	6,63

La sostanza è un po' solubile in acqua bollente, e volatile in corrente di vapore, con odore acre caratteristico; non è molto solubile a freddo in alcool, discretamente solubile in etere petrolico anche a freddo, solubilissima in etere solforico.

La mescolanza di essa col prodotto ottenuto dal sale argentico (pure p. f. 60°: vedi sopra) fonde ancora a 60° senza rammollire: la loro identità risulta inoltre anche dal fatto che ambedue i prodotti, riscaldati in tubo d'assaggio progressivamente sopra al punto di fusione, presentano lo stesso fenomeno di decomposizione violenta, con produzione di fiamma luminosa e di vapori d'odore caratteristico.

La sostanza infine, esposta in bevutina chiusa con sughero alla luce solare diretta nel mese di giugno, non si alterò sensibilmente, e dopo molte ore d'insolazione, fondeva ancora nettamente a 60°.

Idrolisi della sostanza (p. f. 60°) *e riconoscimento qualitativo della α-metilidrossilammina risultante.* — Una piccola quantità del prodotto venne bollita per un'ora e mezza con circa 10 volte il suo peso di acido cloridrico alcoolico concentratissimo, che venne aggiunto in diverse volte. Cacciai poi a b. m. l'alcool, e quindi misi a seccare nel vuoto su acido solforico e calce il residuo: questo, formato di cristalli e di olio, tratteneva tenacemente una traccia d'umidità: lo ripresi senz'altro con etere solforico, che sciolse il benzofenone, identificato come tale, dopo purificazione con etere di petrolio, per le proprietà, il p. f. 48° da solo ed in mescolanza con benzofenone puro. I cristalli rimasti indisciolti in etere, asciugati fra carta, fondono a 145° con lieve sviluppo gassoso; si sciolgono moltissimo in acqua; disciolti in alcool, per aggiunta di eccesso di etere riprecipitano in fogliette madreperlacee: queste contengono acido cloridrico e, sciolte in lieve eccesso di alcali, non dànno riduzione col liquore del Fehling. Si tratta evidentemente di cloridrato di α-metilidrossilammina [1].

Etere N-metilico della benzofenonossima (p. f. 103°). — La sostanza purificata per l'analisi da etere solforico, come ho accennato sopra, seccata

[1] Cfr. Petraczek, Berl. Ber., *16* (1883), pag. 827.

fino a peso costante nel vuoto su acido solforico al riparo della luce, ed in presenza di paraffina, ha p. f. 103°.

I. gr. 0,2110 di sostanza dettero gr. 0,6165 di CO_2 e gr. 0,1205 di H_2O.

II. gr. 0,1947 di sostanza dettero cc. 11,7 di azoto a 21°,4 e 745 mm.

In cento parti

	Trovato		Calcolato per $C_{14}H_{13}NO$
	I	II	
C	79,68	—	79,62
H	6,40	—	6,16
N	—	6,83	6,63

Un poco di sostanza, esposta alla luce solare diretta in giugno, in bevutina chiusa con sughero, si decompose assai rapidamente, trasformandosi in un olio giallognolo, mentre nell'aria soprastante potei verificare la presenza di traccie d'acido nitroso.

Idrolisi della sostanza (p. f. 103°) *e identificazione della β-metilidrossilammina risultante.* — Gr. 1,5 di prodotto vennero bolliti per un'ora con gr. 10 dell'acido cloridrico alcoolico, impiegato già nelle idrolisi antecedenti. Evaporai in capsula a b. m. la maggior parte dell'alcool, poi misi a seccare nel vuoto su acido solforico e calce. Il residuo cristallino venne ripreso con etere, che sciolse il benzofenone (purificato e identificato come è stato detto per i casi precedenti), e lasciò indietro un cloridrato deliquescente, che greggio, asciugato bene fra carta da filtro e poi nel vuoto, e rapidamente introdotto nel tubetto a punto di fusione, fuse a 82-85°: la sua soluzione acquosa, resa alcalina, riduce il liquore del Fehling a freddo ([1]). Per accertare che si trattava veramente di sale della β-metilidrossilammina, ne preparai il derivato caratteristico, che si ottiene da tale idrossilammina con benzaldeide secondo le indicazioni di E. Beckmann ([2]), e l'ottenni con tutti i caratteri descritti da tale autore. A tale scopo aggiunsi a tutto il cloridrato ben secco gr. 0,75 di aldeide benzoica, qualche goccia d'alcool assoluto e mantenni la mescolanza in b. m. ad una temperatura tale che l'alcool non bollisse ricadendo, durante tre ore e mezza. Raffreddai allora, ripresi con etere secco, lavando bene con esso il cloridrato del nuovo composto, ed estrassi infine il composto con etere, dopo aggiunta di bicarbonato sodico in lieve eccesso. L'etere per evaporazione dette un olio, che nel vuoto si rapprese in una massa cristallina: questa venne purificata da ligroina e fornì fogliette argentee p. f. 84°, che per l'analisi vennero seccate nel vuoto su acido solforico al riparo dalla luce, fino a peso costante.

([1]) Cfr. Dittrich, Berl. Ber., *23*, pag. 3598; e Kirpal, ibidem, *25*, pag. 1715.
([2]) Annalen, 365, pag. 205.

Gr. 0,2182 di sostanza dettero cc. 19,8 di azoto a 22°,7 e 756 mm.
In cento parti

	Trovato	Calcolato per C_8H_9NO
N	10,42	10,37

Sostanza p. f. 108°. — Il prodotto, separato come ho detto sopra, e purificato da etere solforico sino a punto di fusione costante, si presenta in prismetti schiacciati, corti, in gruppi, che, per le determinazioni di carbonio e idrogeno, vennero seccati ad 80° per la 1ª analisi, e nel vuoto su acido solforico fino a peso costante per la 2ª analisi. Per la determinazione di azoto la sostanza era separata dal prodotto greggio dell'eterificazione per cristallizzazione da ligroina, fino a punto di fusione costante: si presentò così in aghetti incolori brillanti, che vennero seccati nel vuoto su acido solforico. I punti di fusione di questi campioni, erano netti e compresi fra 107° ed un massimo di 108°.

I. Gr. 0,2168 di sostanza dettero gr. 0,6294 di CO_2 e gr. 0,1174 di H_2O
II. " 0,2113 " " " 0,6158 di CO_2 e gr. 0,1149 di H_2O
III. " 0,2033 " " cc. 11,6 di azoto a 7°,5 e 763 mm.

In cento parti

	Trovato			Calcolato per $C_{27}H_{24}N_2O_2$
	I	II	III	
C	79,18	79,48	—	79,41
H	6,07	6,09	—	5,88
N	—	—	6,97	6,86

La sostanza non è molto solubile in alcool a freddo: esposta alla luce solare diretta nelle stesse condizioni e per un ugual periodo di tempo che il prodotto p. f. 103°, ingiallì resinificandosi solo in piccola parte e svolgendo traccie di acido nitroso.

Ho infine da notare che la mescolanza, circa a parti uguali, dei due prodotti puri p. f. 103° e p. f. 108°, fonde a 91°: ciò spiega bene il p. f. 92° trovato da Spiegler pel suo prodotto, giacchè devo anche aggiungere che in una esperienza di eterificazione, partendomi da gr. 19,7 di benzofenonossima, ottenni gr. 2,5 di composto p. f. 103° assai puro, e gr. 2 circa di composto p. f. 108°, anch'esso assai puro, cioè circa quantità uguali dei due: di prodotto p. f. 60° greggio, spremuto fra carta da filtro da un po' d'olio giallognolo aderente, n'ebbi in quella esperienza gr. 8,8.

Preparazione della sostanza p. f. 108° dall'etere N-metilico della benzofenonossima. — Gr. 0,7 (1 mol.) dell'etere N-metilico della benzofenonossima (p. f. 103°), e gr. 0,66 (1 mol.) di benzofenonossima, furono sciolti in assai etere, per non insister troppo nell'ebollizione: concentrando la soluzione,

cristallizzò prodotto p. f. 107°: le acque madri eteree di esso, concentrate fortemente, dettero ancora prodotto col medesimo punto di fusione. Purificandolo da etere solforico, si presenta in prismetti incolori, schiacciati e corti, riuniti in gruppi, e fonde infine a 108°: per l'analisi venne seccato tenendolo lungo tempo nel vuoto su acido solforico in presenza di paraffina.

Gr. 0,2045 di sostanza dettero cc. 12,7 di azoto a 24°,6 e 744 mm.

In cento parti

	Trovato	Calcolato per $C_{27}H_{24}N_2O_2$
N	6,97	6,86

La sostanza analizzata, mescolata con quella ottenuta direttamente nell'eterificazione (p. f. 108°), fonde ancora a 108° senza rammollimento alcuno, confermando l'identità dei due prodotti, la quale risultava già dalla perfetta uguaglianza delle loro proprietà.

Scissione della sostanza p. f. 108°. — Gr. 0,5 di prodotto vennero scaldati in b. m. bollente per $^1/_4$ - $^1/_2$ ora, con 5 a 10 cc. di soda caustica al 15 %, agitando fortemente per portare la sostanza fusa bene in contatto col liquido acquoso: dopo raffreddamento ed estrazione con etere solforico dell'olio indisciolto, saturando il liquido acquoso con anidride carbonica ottenni un precipitato, che, greggio, fondeva a 140° circa. Purificato da ligroina, si presentò con tutti i caratteri della benzofenonossima: fondeva infatti a 142°, anche in mescolanza con benzofenonossima, e per idrolisi con acido solforico diluito dette benzofenone ed idrossilammina.

Insistendo a scaldare il prodotto (p. f. 108°) con la soda, finisce per svolgersi insieme con un odore basico caratteristico quello di benzofenone, ed ammoniaca.

Azione del solfato di metile sul sale sodico della benzofenonossima.

Aggiunsi gr. 9,85 di benzofenonossima a gr. 26 di soda caustica acquosa al 30 %, e portai in soluzione a freddo il sale sodico formatosi aggiungendo la quantità sufficiente d'alcool metilico. Sbattendo poi energicamente e raffreddando il recipiente con acqua corrente quando accennava a riscaldarsi, aggiunsi in diverse volte gr. 9,45 di solfato di metile. Ottenni in tal modo un'emulsione del liquido acquoso con un olio, che estrassi con etere: evaporai completamente la soluzione eterea e seccai il residuo nel vuoto: infine questo residuo si trasformò in una massa cristallina asciutta.

Il liquido alcalino, estratto con l'etere, per acidificazione con acido acetico dette un precipitato cristallino incolore (gr. 1 circa), che, greggio, fondeva a 106° e, purificato da etere solforico, si presentò nei prismetti, corti e piatti, incolori, riuniti in gruppi, caratteristici della sostanza p. f. 108°, i quali

fondevano precisamente a 108°, anche in mescolanza con la sostanza medesima, senza rammollire: i due prodotti sono indubbiamente identici.

Dalla massa cristallina ottenuta evaporando l'etere dell'estrazione, venne separato il prodotto più solubile mediante l'etere di petrolio, operando in tutto come ho descritto per l'eterificazione con joduro di metile: ottenni gr. 3,3 circa di prodotto greggio (p. f. 56°-58°), che, purificato da etere di petrolio, fuse infine esattamente a 60°, presentandosi con tutto il caratteristico aspetto dell'analogo prodotto p. f. 60° ottenuto con joduro di metile, e non dette alcuna depressione nel punto di fusione mescolandolo con esso. Per quanto esaminassi le acque madri del prodotto in questione, non vi trovai quantità apprezzabili di benzofenone.

Il residuo rimasto indisciolto nel trattamento con etere di petrolio, greggio fondeva a 74°-76° e mi risultò esser costituito da una mescolanza delle due sostanze p. f. 108° e p. f. 103°. Mediante una accurata cristallizzione con etere solforico, potei isolare un prodotto, che, ben seccato, fuse a 102°, e, mescolato con l'analogo ottenuto con joduro di metile (p. f. 103°), non rammollì, fondendo alla medesima temperatura. Nonostante la lievissima differenza dei punti di fusione, imputabile all'imperfezione del metodo di separazione impiegato, dal confronto delle altre proprietà ho potuto acquistare la certezza della identità dei due prodotti in questione.

Chimica. — *Sopra l'acido iso-oleico dei semi di edera* [1]. Nota di F. C. Palazzo e A. Tamburello, presentata dal Corrispondente A. Peratoner [2].

In una precedente Nota, sopra alcuni componenti dei semi di edera [3], abbiamo fatto cenno di un acido non saturo, che, sotto forma di gliceride, costituisce la maggior parte della sostanza grassa di quei semi, e che, per alcuni suoi caratteri, sembrava essere acido erucico. Non disponendo allora che di piccola quantità di sostanza, ce ne riserbammo uno studio più esteso, ed in questa Nota esponiamo appunto le nostre ulteriori esperienze. Con esse abbiamo innanzi tutto caratterizzato la sostanza in questione come acido iso-oleico, ed abbiamo potuto poi identificarla con l'acido petroselinico scoperto recentemente da Vongerichten e Köhler [4] nei semi di prezzemolo.

[1] Lavoro eseguito nei laboratorii chimici del R. Istituto superiore forestale di Firenze e del R. Istituto tecnico di Viterbo.

[2] Pervenuta all'Accademia il 23 ottobre 1914.

[3] Archivio di Farmacognosia e scienze affini, Roma, fascicolo 15 maggio 1913.

[4] Berichte, *42*, 1638 (1909).

L'isolamento dell'acido iso-oleico solido dalla sostanza grassa dei semi di edera [1] è stato da noi descritto nella Nota succitata, ove abbiamo pure detto che la parte dei saponi di piombo insolubile a freddo in etere anidro, dalla quale appunto si ricava l'acido iso-oleico, costituisce il 70-80 % della quantità totale. Eliminato per abbondante lavaggio con etere anidro (a temperatura ordinaria) l'oleato di piombo, abbiamo sottoposto la massa residuale a numerose estrazioni frazionate con alcool caldo, decomponendo poi, con acido cloridrico, separatamente, le singole porzioni cristallizzate dagli estratti alcoolici suddetti. Tuttavia, l'acido grasso che si otteneva dalle varie porzioni mostrava sempre i medesimi caratteri, e quindi in seguito abbiamo decomposto con acido cloridrico direttamente il sapone di piombo rimasto indisciolto dall'etere anidro freddo, rinunziando alle estrazioni e cristallizzazioni suindicate.

Abbiamo invece cristallizzato dall'alcool (raffreddando a 0°) l'acido grezzo, sempre leggermente colorato in giallo, ottenendolo così (dopo lavaggio con alcool raffreddato a 0°) in piccole scagliette bianche, lucenti, volatili a vapor d'acqua, fusibili a 29-30°. Poichè tale punto di fusione, per rinnovata cristallizzazione dell'acido dall'alcool, si manteneva inalterato, rimanendo perciò inferiore a quello dell'acido erucico (33-34°), abbiamo voluto anche confrontare il punto di ebollizione a pressione ridotta, ed anche questo ci è risultato notevolmente più basso: l'acido erucico, alla pressione di 10 m/m, bolle a 254,5°, mentre il nostro acido mostra quasi lo stesso punto di ebollizione dell'acido oleico, passando, a 18 mm., interamente tra 237 e 238°. Del resto, un insieme di altri caratteri ci ha sùbito convinti che non trattavasi di acido erucico, bensì di un acido *iso-oleico*.

Per le analisi qui sotto riferite ci siamo valsi appunto di acido distillato a 18 mm., il quale, cristallizzato o no dall'alcool, manteneva sempre il punto di fusione a 29-30°.

Gr. 0,2690 di acido assorbirono gr. 0,2416 di iodio.

Gr. 0,3516 di acido richiesero gr. 0,07039 di KOH (cmc. 12,55 di soluzione N/10)

	Trovato	Calcolato per	
		acido erucico	acido oleico
Numero di iodio	89,85	75	90
Numero di acidità	200,1	165,6	198,5

[1] Secondo le nostre osservazioni tale sostanza costituisce il 30-32 % dei semi maturi, secchi all'aria, e mostra in media i seguenti caratteri: punto di fusione 25°,2; punto di solidificazione 21°,4; indice di rifrazione a 40° 1,462; indice di acidità (in acido oleico) 3,99; numero di saponificazione 190,5 (calcolato per trioleina 190,4); numero di iodio 91,8 (calcolato per trioleina 86,2).

Aggiungiamo, che, mentre l'analisi diretta del sale di piombo insolubile a freddo in etere anidro ci aveva fornito precedentemente delle percentuali di piombo (23,67 - 24,09) abbastanza vicine a quella che si calcola per il sale di piombo dell'acido erucico (23,48), le determinazioni di piombo eseguite sul *sale preparato dall'acido puro* ci hanno dato invece i numeri richiesti per un oleato di piombo.

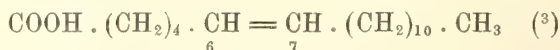
I. Gr. 0,5900 di sostanza fornirono gr. 0,2325 di $PbSO_4$ corrispondenti a gr. 0,1588 di Pb.

II. Gr. 0,7926 di sostanza fornirono gr. 0,3104 di $PbSO_4$ corrispondenti a gr. 0,2120 di Pb.

	Trovato		Calcolato per $(C_{18}H_{33}O_2)_2Pb$
Pb °/₀	26,92	26,75	26,91

Infine, il numero ed il concatenamento normale degli atomi di carbonio nell'acido in parola è dimostrato dalla *riduzione quantitativa* di esso in *acido stearico*. La soluzione di gr. 2,6 di acido in 100 cmc. di alcool a 95°, messa in presenza di nero di palladio, assorbì entro pochi minuti la quantità teorica di idrogeno e depositò in abbondanza laminette lucenti dell'acido saturo. Questo, cristallizzato dall'alcool, fondeva a 69-70°, bolliva, a 15 mm., a 232°, ed aveva il numero di acidità 194,9 [1],

Ci restava solo da esaminare se il nostro acido iso-oleico solido fosse o no identico con qualcuno dei varii acidi iso-oleici fin qui noti [2], epperò, dato che esso fonde a 29-30°, si poteva solo confrontarlo o con l'acido petroselinico suddetto:

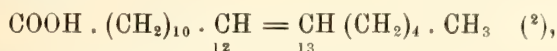
$$COOH\,.\,(CH_2)_4\,.\,\underset{6}{CH} = \underset{7}{CH}\,.\,(CH_2)_{10}\,.\,CH_3 \quad (^3)$$

per il quale si trova indicato il punto di fusione 33-34° e il punto di so-

[1] Gr. 0,5524 di sostanza richiesero gr. 0,1077 di KOH (cmc. 19,2 di soluzione N/10), donde si calcola il numero suddetto (teorico 197,5).

[2] Agli acidi che sono enumerati nell'ultima edizione delle tabelle del Richter, ne vanno aggiunti ancora 4, ottenuti più recentemente per sintesi, 2 da Fokin (vedi oltre) e 2 da Eckert e Halla (M. *34*, 1815.-1913-), l'acido 3,4-oleico, fusibile a 56-57°, e l'acido 4,5-oleico, fondente a 52-53°.

[3] Tale struttura è risultata dai seguenti fatti: dal dibromuro, preparato dall'acido non saturo, si ottiene un acido stearolico, e da questo un acido chetonico saturo. L'ossima di tale acido nella trasposizione di Beckmann, fornisce undecilammina, acido laurinico, ed acido pimelico.

lidificazione 27°, oppure con un altro acido iso-oleico solido, ottenuto più recentemente da Fokin [1]:

$$COOH \,.\, (CH_2)_{10} \,.\, \underset{12}{CH} = \underset{13}{CH} \, (CH_2)_4 \,.\, CH_3 \quad [2],$$

per il quale l'autore indica il punto di fusione 34-36° [3].

Per nessuno di questi acidi è indicato il punto di ebollizione, e quindi, avuto riguardo alla divergenza nei punti di fusione, siamo ricorsi al trattamento con permanganato, mediante il quale Vongerichten e Köhler, da un canto, e Fokin dall'altro, ottennero dai loro acidi iso-oleici due acidi diossi-stearici, fusibili, rispettivamente, a 122° e a 85-88°.

L'ossidazione con permanganato è stata da noi eseguita a freddo sopra 10 gr. di acido non saturo [4], e ne abbiamo ricavato, con rendimento pressochè quantitativo, un acido diossi-stearico il quale, cristallizzato dall'alcool, fonde nettamente a 122° e possiede il numero di acidità teorico:

Gr. 0,7001 di sostanza richiesero gr. 0,12488 di KOH (cmc. 22,3 di soluzione N/10).

	Trovato	Calcolato per acido diossi-stearico
Numero di acidità	178	177

Il nostro acido del resto, si differenzia nettamente dall'acido oleico di Fokin per il fatto, che, con acido nitroso, si converte tosto nel corrispondente stereoisomero, mentre l'acido sintetico di Fokin rimane inalterato. L'acido elaidinico da noi ottenuto, dopo 2 cristallizzazioni dall'alcool, mostrava il p. f. 54° indicato da Vongerichten e Köhler per lo stereoisomero dell'acido petroselinico, e possedeva il numero di acidità teorico:

Gr. 0,6213 di sostanza richiesero gr. 0.12432 KOH (cmc. 22.2 di alcali N/10).

	Trovato	Calcolato
Numero di acidità	200,2	198,5

Di più, i valori da noi trovati per il peso specifico del nostro acido iso-oleico, 0,8700 a 40°, e per l'indice di rifrazione, 1,4533 a 40°, coincidono con i dati di V. e K.; sicchè fra il nostro acido e l'acido petroselinico di

[1] Giornale della Società Chimica russa, *44*, 653 (1912).

[2] Il posto del doppio legame risulta dimostrato dal fatto, che, per ossidazione con permanganato, si ottengono — accanto al corrispondente acido diossistearico — acido capronico e acido decametilendi-carbonico.

[3] Come è chiaro dalle formule sopra riportate, trattasi di due isomeri, epperò, se la posizione del doppio legame nell'acido petroselinico è indicata da Vongerichten e Köhler come 12.13, ciò non deve indurre nell'equivoco di confondere il loro acido con quello di Fokin, in quanto che V. e K., contrariamente alla regola finora invalsa, numerano gli atomi di carbonio cominciando dal metile anzichè dal carbossile.

[4] L'acido venne sciolto in 500 cmc. di KOH al 0,7 % e aggiunto di 10 gr. di permanganato sciolto in 750 cmc. d'acqua; cfr. Fokin, loc. cit., pag. 657.

questi autori l'unica divergenza sarebbe solo nel punto di fusione, il quale, come si disse, non si innalzò nel nostro acido a più che 30°, ad onta delle reiterate cristallizzazioni dall'alcool o distillazioni frazionate apressione ridotta. Noi riteniamo, tuttavia, che i due acidi siano identici, e che sia da rettificarsi soltanto il punto di fusione indicato dai suddetti autori, il quale punto del resto diverge da quello di congelamento, da loro stessi trovato (27°), più di quanto sia lecito aspettarsi da una sostanza unica. Dobbiamo infatti aggiungere, che il punto di fusione dell'acido iso-oleico dell'edera è stato da noi determinato con le particolari cautele che sono raccomandate per le sostanze fusibili a bassa temperatura, e l'esattezza di tale determinazione risulta dal fatto che è con esso coincidente, entro un grado, il punto di congelamento da noi determinato con precisione.

A tal fine adoperammo un termometro diviso in ventesimi, il cui bulbo restava interamente immerso nell'acido, e, agitando questo con un'ansa di platino, ne provocavamo il congelamento dopo averlo soprarattreddato in bagno d'aria a 28-28,2°. In tal modo, per l'acido iso-oleico proveniente da due distillazioni successive, a 18 mm., fusibile a 29-30° (del tutto incolore allo stato liquido), trovammo il punto di congelamento 28,7°, che non si alterava per rinnovate distillazioni dell'acido nel vuoto.

Da ultimo, per quanto riguarda la sostanza liquida ricavata per trattamento con acido cloridrico della porzione di saponi sciolta a freddo con etere anidro, dobbiamo confermare il sospetto da noi già manifestato, che essa non sia costituita unicamente da acido oleico. Il numero di iodio alquanto superiore a 90, che abbiamo riscontrato in essa [1], accenna infatti alla presenza di acidi ancora meno saturi dell'oleico, seppure in piccola quantità. Oltre a ciò va anche rilevata la presenza di una quantità non insignificante di acido iso-oleico solido (che abbiamo potuto dimostrare separandone una parte per congelamento frazionato), la quale si spiega per il fatto che il sale di piombo dell'acido iso-oleico, anche a freddo, non è del tutto insolubile in etere anidro.

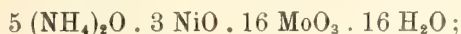
Avuto poi riguardo all'esistenza di numerosi acidi oleici isomeri, cogliamo l'occasione per rilevare, che la purezza di un acido oleico, il quale sia isolato coi consueti modi di separazione e identificato solo con l'analisi elementare (combustione, o determinazione di Pb nel sale piombico) e col numero di iodio, dev'essere verificata con l'esame delle costanti fisiche, non potendosi *a priori* escludere che l'acido oleico sia accompagnato in natura tanto dall'acido petroselinico, quanto anche dai rimanenti acidi iso-oleici (finora noti solo come prodotti di sintesi) di cui uno, quello di Fokin, è anche liquido a temperatura ordinaria.

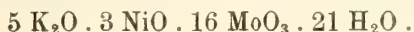
[1] Anche nell'*olio* dei semi fu riscontrato, come si disse, un numero di iodio (91,8) superiore a quello che si calcola per una trioleina (86,2).

Chimica. — *Nichelomolibdati* (1). Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

In continuazione delle mie ricerche sui molibdati complessi aventi come atomo centrale un elemento positivo (3), ho ripreso in esame alcuni composti del nickel coll'acido molibdico, descritti da R. D. Hall (4).

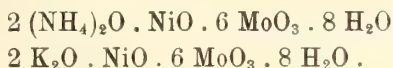
Questo autore, facendo reagire in soluzione e a caldo il solfato di nickel col paramolibdato di ammonio, ottenne una sostanza cristallina alla quale attribuì la formula

$$5\,(NH_4)_2O\,.\,3\,NiO\,.\,16\,MoO_3\,.\,16\,H_2O\,;$$

e impiegando paramolibdato potassico, ottenne il composto corrispondente:

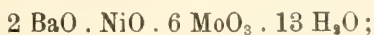
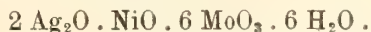
$$5\,K_2O\,.\,3\,NiO\,.\,16\,MoO_3\,.\,21\,H_2O\,.$$

Io ho preparato questi composti secondo le indicazioni di Hall; e ne ho eseguito l'analisi con speciale riguardo al dosamento del nickel, perchè ho constatato che la separazione del nickel dal molibdeno, con un solo trattamento, non è mai quantitativa.

Dalle mie analisi risulta che le percentuali trovate da R. D. Hall per il nickel hanno l'errore in più di quasi un'unità: e quest'errore falsa i rapporti $\frac{\text{nickel}}{\text{alcali}}$ e $\frac{\text{nickel}}{\text{molibdeno}}$.

Le formule da attribuirsi ai composti di Hall sono, secondo i miei risultati, le seguenti:

$$2\,(NH_4)_2O\,.\,NiO\,.\,6\,MoO_3\,.\,8\,H_2O$$
$$2\,K_2O\,.\,NiO\,.\,6\,MoO_3\,.\,8\,H_2O\,.$$

Secondo R. D. Hall questi composti sono semplici sali doppî. Contro tale modo di considerarli sta, anzi tutto, il loro colore che è azzurro e non verde come quello dei comuni sali di nickel.

Inoltre io ho constatato che, per trattamento con un sale di bario, essi dànno il composto

$$2\,BaO\,.\,NiO\,.\,6\,MoO_3\,.\,13\,H_2O\,;$$

e con un sale di argento il composto

$$2\,Ag_2O\,.\,NiO\,.\,6\,MoO_3\,.\,6\,H_2O\,.$$

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale dell'Università di Ferrara.

(2) Pervenuta all'Accademia il 17 ottobre 1914.

(3) Rendiconti Accad. Lincei, 1908, I_{540}; 1911, I_{18}; 1913 I_{781}; 1914, $I_{338-808}$.

(4) J. Am. Chem. Soc., 29_{720} (1907).

Ciò prova che in tutti questi composti esiste un anione complesso, il quale resta inalterato nei doppî scambi e del quale fa parte il nickel insieme con l'acido molibdico.

Con l'esistenza di un complesso nichelomolibdico sta in accordo anche il seguente fatto da me osservato. Dalle soluzioni dei nichelomolibdati in acidi diluiti (in acqua sono assai poco solubili), per aggiunta di cloruro potassico in eccesso, precipita allo stato cristallino il nichelomolibdato di potassio e, per aggiunta di cloruro ammonico, precipita il nichelomolibdato di ammonio.

Allo scopo di chiarire la costituzione dei nichelomolibdati ho determinato per il sale di potassio la perdita di peso che esso subisce a diverse temperature tra 100° e 180°. Tra 100° e 125° vengono eliminate cinque molecole di acqua. Da 125° a 155° non si ha diminuzione di peso. Le ultime tre molecole di acqua vengono eliminate, e molto lentamente, soltanto sopra i 155°; e allora il sale diventa giallo.

Esistono dunque nel composto tre molecole di acqua più fortemente unite delle altre; verosimilmente, acqua di costituzione. A mio parere, si può interpretare in due modi come quest'acqua faccia parte del complesso.

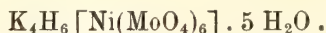
Si può ammettere che i nichelomolibdati siano sali neutri di un acido nichelomolibdico tetrabasico, appartenente alla categoria dei composti che Werner chiama acidi metallici complessi e avente una formola analoga a quella che Werner [1] attribuisce ai complessi dell'acido molibdico coll'alluminio e col ferro e il cromo trivalenti.

$$\left[Ni\begin{matrix}(Mo_2O_7)_3\\(H_2O)\end{matrix}\right]H_4 \qquad \left[Cr\begin{matrix}(Mo_2O_7)\\(H_2O)_3\end{matrix}\right]H_3 .$$

acido nichelomolibdico — acido cromimolibdico

Ma è possibile anche un'altra interpretazione.

I nichelomolibdati possono venir considerati come eteropolisali nel senso di A. Rosenheim [2]; e si può far derivare l'acido nichelomolibdico, secondo la teoria di A. Miolati [3] sugli acidi complessi, da un idrato $H_{10}NiO_6$ per sostituzione dei sei atomi di ossigeno con sei radicali MoO_4. L'acido nichelomolibdico sarebbe, così, decabasico; e i nichelomolibdati su ricordati sarebbero sali acidi. Per esempio, il sale di potassio, secondo questa interpretazione, avrebbe la formula

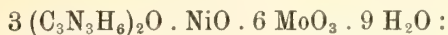
$$K_4H_6\,[Ni(MoO_4)_6]\,.\,5\,H_2O\,.$$

Per decidere tra le due interpretazioni, che si equivalgono nel richiedere tre molecole di acqua di costituzione, bisognava stabilire se l'acido nichelo-

(1) Neure Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie, 1913, pag. 143.
(2) Z. f. anorg. Chem., 69_{248} (1910).
(3) Journ. f. prakt. Chem., [2] 77_{419} (1908).

molibdico fosse soltanto tetrabasico o se, non piuttosto potesse manifestare una basicità superiore.

A tal uopo ho preparato il nichelomolibdato di guanidina. Dalle ricerche di A. Rosenheim [1] risulta che gli eteropoliacidi rivelano nei sali colla guanidina la loro basicità limite o almeno una basicità superiore a quella che dimostrano nei comuni sali alcalini. Per esempio, l'acido fosfomolibdico, che sembra tribasico nel sale di ammonio, risulta eptabasico, come richiede la teoria di Miolati, nel sale di guanidina.

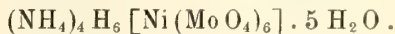
L'analisi del nichelomolibdato di guanidina mi diede risultati concordanti colla formula

$$3\,(C_3N_3H_6)_2O\,.\,NiO\,.\,6\,MoO_3\,.\,9\,H_2O:$$

ossia l'acido nichelomolibdico rivela in questo composto una basicità uguale a sei.

L'esistenza di un nichelomolibdato contenente sei molecole di guanidina non è nè prevista nè spiegata dalla prima formula proposta per l'acido nichelomolibdico. È quindi preferibile di considerare i nichelomolibdati come sali acidi di un eteropoliacido decabasico. Ricerche analoghe a quelle descritte in questa Nota sto eseguendo sui cuprimolibdati e sui palladomolibdati.

Parte sperimentale.

Nichelomolibdato di ammonio.

$$(NH_4)_4\,H_6\,[Ni\,(Mo\,O_4)_6]\,.\,5\,H_2O\,.$$

Gr. 50 di paramolibdato di ammonio vennero sciolti a caldo in 100 cc. di acqua; e alla soluzione bollente si aggiunsero gr. 5 di solfato di nickel idrato sciolti in 20 cc. di acqua.

Si forma tosto un abbondante precipitato cristallino azzuro che viene separato per filtrazione alla pompa e lavato con acqua fredda e poi con alcool. Il nickel venne dosato, in questo prodotto, con due metodi diversi che diedero risultati concordanti.

Il primo metodo consiste nel trattare la sostanza, sciolta in acido solforico diluito, con potassa caustica e bromo; raccogliere e lavare l'ossido idrato nichelico, poi discioglierlo in acido solforico diluito; saturare la soluzione con idrogeno solforato, e nel filtrato, dopo ebullizione, precipitare il nickel con potassa e bromo; calcinare l'ossido idrato nichelico e ridurlo in corrente di idrogeno. Il nickel così ottenuto contiene appena traccie di silice ed è esente da molibdeno. Secondo l'altro metodo, si scaldò la sostanza, contenuta in una navicella di porcellana, dapprima in corrente di ossigeno per

[1] Z. f. anorg. Chem., 70_{79} (1911).

eliminare l'acqua e l'ammoniaca, poi in corrente di acido cloridrico gazoso. Quasi tutto l'acido molibdico [1] viene così eliminato sotto forma del composto volatile $MoO_3 . 2 HCl$. Si riprese con acido solforico diluito il residuo contenuto nella navicella e costituito quasi esclusivamente da cloruro di nickel anidro; si eliminarono le ultime traccie di molibdeno con idrogeno solforato sotto pressione; e nel filtrato, previa aggiunta di ammoniaca e ossalato di ammonio, si separò il nickel per via elettrolitica.

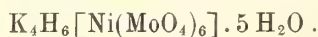
Nel nichelomolibdato di ammonio si determinò inoltre l'ammoniaca e il residuo alla calcinazione. Dal residuo, detraendo l'ossido di nickel, si dedusse l'acido molibdico; e dalla perdita di peso, detraendo l'ammoniaca, si dedusse l'acqua.

Di fronte ai miei risultati riporto quelli di R. D. Hall.

	Calcolato per $2(NH_4)_2O . NiO . 6 MoO_3 . 8 H_2O$	Trovato	R. D. Hall
$(NH_4)_2O$	8,77	8,77	8,42-8,32
NiO	6,29	6,22-6,39	7,16
MoO_3	72,79	72,68-73,01	
Perdita di peso alla calcinazione	20,92	21,1-20,6	17,60

Il nichelomolibdato di ammonio è una polvere cristallina azzurra che al microscopio risulta costituita da squamette minutissime a forma quadrata. È pochissimo solubile in acqua; più solubile negli acidi diluiti, anche in acido acetico. Dalle sue soluzioni, che sono azzurre, viene precipitato allo stato cristallino per aggiunta di un sale di ammonio in eccesso.

Nichelomolibdato di potassio.

$K_4H_6[Ni(MoO_4)_6] . 5 H_2O$.

Si ottenne come il composto precedente, impiegando paramolibdato di potassio. Si può anche preparare dal sale di ammonio trattando questo in soluzione con un grande eccesso di cloruro di potassio. È una polvere azzurra cristallina che rassomiglia perfettamente al sale di ammonio.

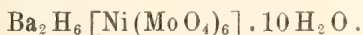
	Calcolato per $2 K_2O . NiO . 6 MoO_3 . 8 H_2O$	Trovato	R. D. Hall
NiO	5,86	5,98-5,90	6,64
K_2O	11,33	14,76	14,08-13,88
H_2O	11,33	11,15-11,34	11,04-10,64

[1] Debray, Compt. rend., 46_{1098}; C. Friedheim e H. Euler, Ber., 28_{2061}.

Il nichelomolibdato di potassio, scaldato in stufa ad acqua a 100°, non perde di peso. Scaldato in stufa elettrica a 110°, perde 4,42 %; a 115°, 5,37 %; a 125°, 6,97 %. Per cinque molecole d'acqua si calcola una perdita di 7,06 %. Tra i 125° e 155° il nichelomolibdato di potassio non varia di peso; sopra i 155° comincia a perdere lentamente l'acqua residua, diventando giallo.

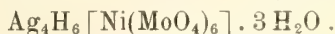
Per renderlo completamente anidro, bisogna scaldarlo a temperature relativamente molto elevate (verso i 350°).

Nichelomolibdato di bario.

$Ba_2H_6[Ni(MoO_4)_6] . 10H_2O$.

Gr. 5 di nichelomolibdato di ammonio vennero sospesi in 100 cc. di una soluzione al 10 % di acetato di bario, e lasciati digerire, in continua agitazione, per alcune ore. In tali condizioni tutta l'ammoniaca del nichelomolibdato è sostituita dal bario, e si ottiene un prodotto cristallino che viene separato alla pompa e lavato accuratamente con acqua.

	Calcolato per $Ba_2H_6[Ni(MoO_4)_6] . 10H_2O$	Trovato
Ba	18,58	18,78
H_2O	15,82	15,77
Ni	3,97	3,87

Nichelomolibdato di argento.

$Ag_4H_6[Ni(MoO_4)_6] . 3H_2O$.

Si ottenne sospendendo il nichelomolibdato di ammonio in una soluzione all'1 % di $AgNO_3$. Il doppio scambio si compie in breve tempo.

Il nichelomolibdato di argento è una polvere giallo-verde cristallina, insolubile in acqua, solubile in ammoniaca e nell'acido nitrico: non si altera alla luce. Scaldato sopra i 120°, diventa nero. Il prodotto sottoposto all'analisi era stato seccato all'aria su carta da filtro.

	Calcolato per $Ag_4H_6[Ni(MoO_4)_6] . 3H_2O$	Trovato
Ag	28,58	28,50-28,68
Ni	3,88	3,93
MoO_3	57,22	56,94

Nichelomolibdato di guanidina.

$(CN_3H_6)_6H_4[Ni(MoO_4)_7] . 7H_2O$.

Il nichelomolibdato di ammonio, messo a digerire per alcune ore in una soluzione al 10 % di acetato neutro di guanidina, si trasforma in una polvere quasi bianca, insolubile in acqua, che è il nichelomolibdato di guanidina.

Facendo reagire il nichelomolobdato di ammonio in soluzione coll'acetato di guanidina, si ottengono prodotti che per ogni atomo di nickel contengono meno di sei e più di quattro molecole di guanidina.

	Calcolato per $(CN_3H_6)_6H_4[Ni(MoO_4)_6] . 7H_2O$	Trovato
N	16,89	16,87
Ni	3,93	3,99
Residuo alla calcinazione	62,87	62,33-63,01

Fisiologia. — *Frequenza di cuspidi soprannumerarie nei policuspidati temporanei.* Nota II del dott. A. Chiavaro, presentata dal Socio B. Grassi.

Per noi odontoiatri la conoscenza profonda della morfologia delle corone dei denti è di fondamentale importanza.

Nei trattati di anatomia speciale dentaria, che più comunemente vengono consultati, dopo la descrizione particolareggiata di ciascun dente permanente, la descrizione dei denti temporanei viene generalmente fatta in modo molto breve, dicendo che i sei denti anteriori (incisivi e monocuspidati) ed i secondi policuspidati hanno rispettivamente la corona di forma simile a quella dei denti anteriori e dei primi policuspidati permanenti già descritti. Si fa soltanto la descrizione dei primi policuspidati temporanei, che non rassomigliano ad alcuno dei denti permanenti e si fanno quindi rilevare le differenze fondamentali fra denti permanenti e temporanei.

Qualche autore di trattati generali di odontoiatria descrive, quale anomalia delle corone dei denti temporanei, la geminazione dei denti anteriori (fusione delle corone di due denti anteriori vicini).

*
* *

Per alcuni studî, nel 1912-13 feci ricerche sui denti temporanei, ed esaminando le bocche di molte centinaia di bambini fra i tre ed i sei anni di età, la mia attenzione si fermò anche sulla forma anatomica delle corone dei policuspidati.

Nel primo policuspidato superiore ebbi occasione di notare alcune volte, al posto della protuberanza descritta da qualche autore sulla faccia vestibolare verso l'angolo mesiale, **una vera e propria cuspide soprannumeraria**. Questa cuspide non era stata prima da me veduta, nè rammentavo che fosse stata descritta dagli autori, da cui ho studiato l'anatomia dentaria. Osservai nelle mie ricerche che essa a volte era presente sulla

faccia vestibolare del solo primo policuspidato superiore di un lato (fig. 1 e 2) e mancava nell'omologo dell'altro lato; a volte era presente nei due primi policuspidati superiori. A volte esisteva allo stesso posto nel primo policuspidato inferiore di un solo lato (fig. 3); a volte su tutti e due i primi

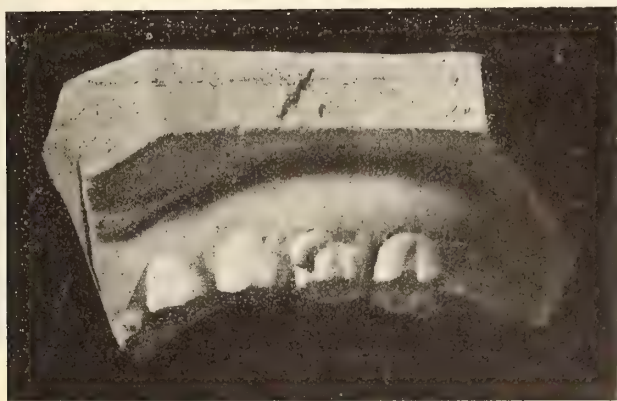



Fig. 1. — Faccia vestibolare dei denti temporanei superiori del lato sinistro. Nella faccia vestibolare del primo policuspidato si osserva una *cuspide soprannumeraria.* La fotoincisione è un poco ingrandita.

policuspidati inferiori. Non ho mai riscontrato la presenza di questa cuspide soprannumeraria su tutti e quattro i primi policuspidati superiori e inferiori contemporaneamente.

Fig. 2. — Caso simile a quello della figura 1.

Un'altra osservazione che potei fare fu la grande frequenza della quinta cuspide sulla faccia linguale verso l'angolo mesiale del secondo policuspidato superiore temporaneo (fig. 4 e 5). Gli scrittori di anatomia dentaria, come ho detto, non descrivono generalmente questa corona; dicono solo che essa rassomiglia nella forma alla corona del primo policuspidato superiore permanente, di cui però è un poco più piccola; ma non affermano, nè negano che si possa occasionalmente trovare anche una quinta cuspide sulla faccia

linguale verso l'angolo mesiale del secondo policuspidato superiore temporaneo.

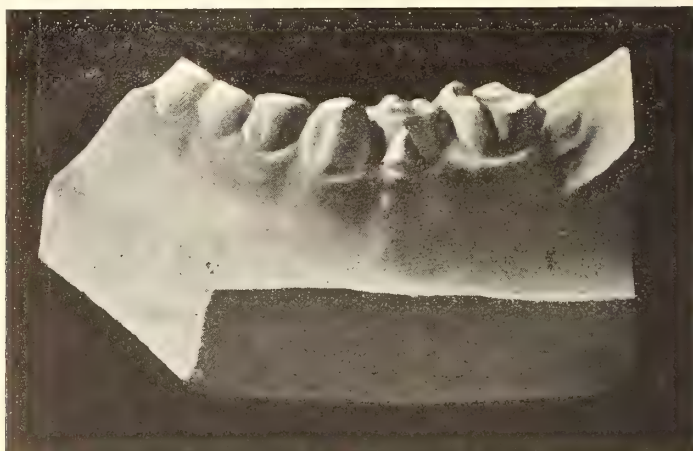



Fig. 3. — Faccia vestibolare dei denti temporanei inferiori del lato sinistro. Nella faccia vestibolare del primo policuspidato si osserva una *cuspide soprannumeraria*. La fotografia è un poco ingrandita.

Per assicurarmi se alcuni autori di trattati di anatomia dentaria da me studiati, avessero o no notato anch'essi la presenza della cuspide sopran-

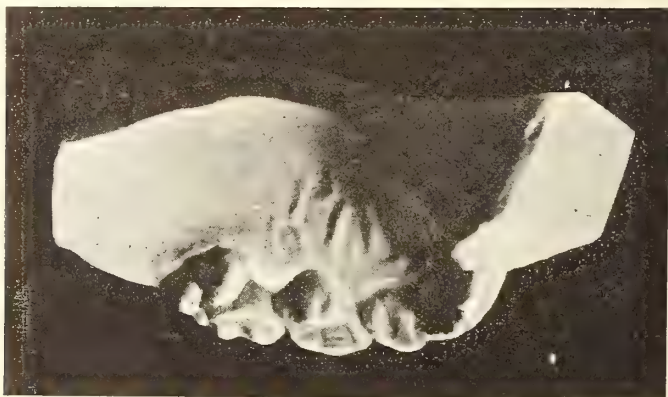



Fig. 4. — Faccia linguale dei denti temporanei superiori del lato sinistro. *Quinta cuspide* sulla faccia linguale del secondo policuspidato. La foto-incisione è un poco ingrandita. In questo caso la quinta cuspide è molto sviluppata, come molto sviluppata è le cuspide mesio-linguale dello stesso dente.

numeraria vestibolare sul primo policuspidato superiore e inferiore temporaneo, e della quinta cuspide linguale sul secondo policuspidato superiore temporaneo, scrissi loro una lettera, alla quale gentilmente due di essi risposero.

Il dott. G. V. Black (Chicago, 2 marzo 1914) dice che sebbene non abbia descritto le due cuspidi da me menzionate, pure dopo la pubblicazione del suo libro ha avuto occasione di notarle: anzi aggiunge che la *quinta cuspide* è più frequente nel primo policuspidato permanente che nel secondo policuspidato temporaneo, e termina dicendo che questioni simili hanno un valore nei cambiamenti che dovrà apportare nel libro in una prossima edizione.

Il dott. I. E. Constant (Londra, 3 marzo 1914) mi scrive: « Per una « strana coincidenza ciò che desidera sapere è un punto, che ho avuto occa- « sione in questi ultimi tempi d'investigare, perchè ho dovuto ispezionare

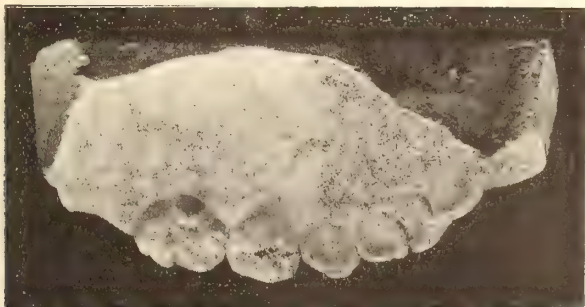



Fig. 5. — Caso simile al precedente, però la *quinta cuspide* è meno sviluppata.

« la bocca di un grande numero di bambini delle scuole e quindi mi si è « data una occasione eccezionale di osservazioni.

« Posso assicurarle che ho trovato spesso la *cuspide soprannumeraria* « *sui primi policuspidati temporanei e la quinta cuspide linguale sul se-* « *condo policuspidato superiore.* Eccetto lei, non conosco altri che abbia « descritto queste due cuspidi ».

Avendo avuto occasione di consultare l'*Anatomia comparata del sistema dentario* di Rousseau, pubblicata in seconda edizione nel 1839, ho potuto vedere che pur non essendo descritta nel testo la quinta cuspide linguale del secondo policuspidato, nella tavola 2ª, fig. E-5, è disegnata la quinta cuspide sulla faccia linguale di un secondo policuspidato superiore temporaneo. Nella stessa tavola 2ª, fig. C-4, *d*, è disegnato un primo policuspidato superiore temporaneo dalla faccia linguale e senza che si noti sul disegno la presenza di una tuberosità, il posto dove essa dovrebbe trovarsi è segnato con la lettera *d*; a pag. 265, nella spiegazione delle figure, l'autore scrive: « *d, tubérosité qui caractérise la couronne de cette dent* ». Ma la tuberosità caratteristica starebbe, secondo la figura riportata da questo autore, sulla faccia linguale invece che sulla faccia vestibolare; nel testo, come ho riferito, non sono descritte queste particolarità anatomiche.

Alcuni autori austriaci e tedeschi, che ho voluto consultare dopo aver fatto le mie osservazioni, descrivono ed illustrano con figure una *protuberanza* o *tuberosità* sulla faccia vestibolare della cuspide mesiale dei primi policuspidati temporanei, non però una **vera e propria cuspide** come quella da me osservata; ma bensì notano la frequenza della quinta cuspide sulla faccia linguale del secondo policuspidato superiore temporaneo.

Nella sua *Anatomia comparata del sistema dentario*, pubblicata nel 1911, Paul De Terra a pag. 382, descrivendo brevemente il primo policuspidato temporaneo, dice che sulla faccia vestibolare di esso si può trovare una *protuberanza emisferica* (halbkugelige Vorsprung) rappresentata nella fig. 199 del libro; essa si riscontra anche nel primo policuspidato inferiore temporaneo e si può considerare come caratteristica dei primi policuspidati temporanei. Questa *protuberanza* fu chiamata da Zuckerkandl *tuberculum molare* e da Aebý *protuberanza laterale.*

Baume (1890) e Mühlreiter (1891) dicono di avere spesso notato la presenza di tale *protuberanza.*

A differenza dei suddetti autori, al posto della *protuberanza rotondeggiante* da loro descritta e da me anche abbastanza frequentemente notata, ho riscontrato *una vera cuspide.* la cui punta ben netta e talvolta sottile, emergeva sulla faccia vestibolare verso l'angolo mesiale della corona del primo policuspidato temporaneo, partendo dalla linea cervicale; in certi casi si poteva dire che avesse l'aspetto di un piccolo dente conico, fuso con i tessuti duri della faccia vestibolare del policuspidato, come si vede nella figura 1.

La *quinta cuspide mesio-linguale* del secondo policuspidato superiore temporaneo si trova con molta frequenza. Essa era stata notata anche dagli autori austriaci e tedeschi già citati. Zuckerkandl dice anzi di averla trovata in più del 90 per cento dei casi, ciò che costituirebbe, secondo lui, una differenza tra questo dente ed il primo policuspidato superiore permanente, nel quale egli ha notato la presenza della *quinta cuspide* soltanto nel 26 °/₀ dei casi. Zuckerkandl include però nel suo calcolo tutti i casi in cui la *quinta cuspide* del secondo policuspidato superiore temporaneo è appena accennata da una *protuberanza emisferica.* Egli dice infatti che su 110 osservazioni fatte sui denti temporanei trovò che la *quinta cuspide* del secondo policuspidato superiore era *bene sviluppata* in 26 casi, *mediocremente* o *poco sviluppata* in 69 casi e *mancava* in 15 casi.

ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento, si procedette alle elezioni di Soci e di Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni diedero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali:

Furono eletti Corrispondenti:

Nella Categoria III, per la *Geologia e Paleontologia*: SACCO FEDERICO.
Nella Categoria IV, per la *Zoologia e Morfologia*: GIACOMINI ERCOLE; per la *Patologia*: GALEOTTI GINO.

Furono inoltre eletti Soci stranieri:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: VON BRILL ALESSANDRO; per la *Meccanica*: PLANCK MAX; per l'*Astronomia*: BACKLUND OSCAR.
Nella Categoria II, per la *Cristallografia e Mineralogia*: BECKE FEDERICO.
Nella Categoria IV, per la *Botanica*: GOEBEL CARLO e BORODIN I. P.

L'esito delle votazioni venne proclamato dal Presidente con Circolare del 22 luglio 1914; le nomine dei Soci stranieri furono approvate da S. M. il Re con decreto del 13 agosto 1914.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

DURANTE LE FERIE

Cossavella G. — L'astronomo Giovanni Schiaparelli. Torino, 1914. 8°.

Cristofoletti U. — Relazione sopra una tacca nero-olivacea dei frutti di pomodoro causata dal *Cladosporium herbarum*. (Estr. da « Le Stazioni sperimentali agrarie italiane », vol. XLVII). Modena, 1914. 8°.

De Stefani C. — Le recenti teoriche americane. Relazione del XII Congresso geologico internazionale di Taranto. (Estr. da « Atti della Società italiana per il progr. delle scienze », 1913). Roma, 1914. 8°.

Duparc L. — Sur la composition des segrégations de chromite dans la dunite platinifère. (Extr. du « Bull. de la Société franç. de minér. », tom. XXXVI). Paris, 1913. 8°.

Duparc L. — Sur l'« ostraïte », une piroxénite riche en spinelles. (Extr. du « Bulletin de la Société franç. de minéralogie », tom. XXXVI). Paris, 1913. 8°.

Duparc L. — Contribution à l'étude des minéraux des pegmatites de Madagascar. Sur quelques minéraux d'Ambatofotsikely. (Extr. du « Bull. de la Soc. franç. de minér. », tom. XXXVII). Paris, 1914. 8°

Duparc L. — Sur un gisement de tourmalines dans une serpentine de l'Oural. (Extr. du « Bulletin de la Société française de minéralogie », tom. XXXVII). Paris, 1914. 8°.

Duparc L. — Sur le produit de fusion de la dunite, et sur la dunite synthétique par voie ignée. (Extr. du « Bulletin de la Société française de minéralogie », tom. XXXVI). Paris, 1913. 8°.

Duparc L. — Contribution à l'étude des minéraux des pegmatites de Madagascar. (Extr. du « Bulletin de la Société française de minéralogie », t. XXXVI). Paris, 1913. 8°.

Duparc. L. — Sur la variation dans la composition chimique des eaux d'infiltration. (Extr. des « Archives des sciences physiques et naturelles », 4ème part., tom. XXXVII). Genève, 1913. 8°.

Duparc L. — Les méthodes de Fedorow. (Extr. des « Archives des sciences phys. et naturelles », 4ème part., tom. XXXIV). Genève, 1912. 8°.

Duparc L. — Sur les sables noirs de Madagascar et leur prétendue richesse en platine. (Extr. des « Arch. des sciences phys. et naturelles », 4ème part., tom. XXXVII). Genève 1913. 8°.

Millosevich F. — I 5000 Elbani del Museo di Firenze. Firenze, 1914. 8°.

Modigliani E. — Viaggio in Malesia: riassunto generale dei risultati zoologici. Genova, 1909. 8°.

Perotti R. — Relazione sopra una tacca nero-olivacea dei frutti di pomodoro causata dal *Cladosporium herbarum.* (Estr. da « Le Stazioni sperimentali agrarie italiane », 1914, volume XLVII). Modena, 1914. 8°.

Picon R. — Les limites de la résistance de la rate normale aux chocs extérieurs. Paris, 1914. 8°.

Silva G. — Sulle determinazioni di tempo eseguite in stazioni di Campagna con lo strumento « Bamberg », del Gabinetto di Geodesia della R. Università di Padova. (« R. Istit. veneto di sc., lett. ed arti », tom. LXXIII). Venezia, 1914. 8°.

Silva G. — Esame di due cunei fotometrici. (« R. Istit. veneto di scienze, lett. ed arti », tom. LXXIII). Venezia, 1914. 8°.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76) Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI. Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 8°. Sem. 2°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 3°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-X. Fasc. 9°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino e Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa e Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1914.

ELEZIONI DI SOCI

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 18 novembre 1914.* N. 9.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta dell' 8 novembre 1914.

Volume XXIII.° — Fascicolo 9°

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta dell'8 novembre 1914.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica matematica. — *Sul regime variabile del calore raggiante: Premesse e risultati.* Nota del Socio T. LEVI-CIVITA [1].

Le ricerche sull'irraggiamento termico, coltivate con segnalato successo in questi ultimi tempi, contemplano, per quanto è a mia conoscenza, quasi esclusivamente i fenomeni stazionarî; più precisamente, anzi, il caso tipico di campi a temperatura costante. Pressochè inesplorato è il periodo variabile, quale ad esempio si ha, a partire da arbitrarie condizioni iniziali, entro una cavità il cui contorno sia mantenuto a temperatura costante (prima che tale temperatura, e con essa l'equilibrio termodinamico, si stabilisca ovunque nell'interno della cavità). E nemmeno si trova discusso lo stato stazionario finale di una cavità, il cui contorno sia mantenuto ad una temperatura, invariabile col tempo, ma diversa da punto a punto. Specie di questioni ben note dalla teoria classica della conducibilità del calore.

Per ciò che attiene al calore raggiante, fuor dell'àmbito stazionario, sono stati considerati soltanto gli scambî di energia e di entropia fra radiazioni e oscillatori ideali di una stessa frequenza [2]. Qui si avrà invece di mira l'aspetto globale del fenomeno (prescindendo dalla ripartizione spet-

[1] Pervenuta all'Accademia il 28 ottobre 1914.

[2] Cfr. Planck, *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung* [(seconda edizione), Leipzig, Barth, 1914], pp. 180-204.

trale), e principalmente la legge secondo cui varia (nello spazio e nel tempo) la temperatura T (e, per essa, una sua funzione $K =$ costante $\times T^4$), quando si tratta di irraggiamento puro, non complicato da altre influenze.

1. — Generalità e definizioni.

Conviene rifarsi dalle nozioni fondamentali della teoria dell'irraggiamento, a fine di rendersi ben conto delle modificazioni atte a renderle applicabili anche al regime variabile.

Premesso che intendiamo prendere in considerazione un mezzo omogeneo e isotropo [1], e rappresentarci, secondo il solito, l'energia raggiante come un'entità emanante da ogni particella materiale del mezzo e viaggiante su traiettorie rettilinee, in tutte le direzioni, con *velocità costante* c, si rende agevolmente manifesto che nulla è da modificare nell'ordinaria definizione di *coefficiente di emissione* ε in un generico punto M del mezzo. Si tratta infatti di una caratteristica sostanziale dell'elemento dS del mezzo circostante ad M, ed è ragionevole ammettere che, a parità di condizioni per dS, sia indifferente, nei riguardi dell'emissione, che regni o no equilibrio termodinamico; ossia che ε dipenda esclusivamente (oltre che dalla natura del mezzo) dalla temperatura T in M. In conformità, designando $d\Omega$ l'apertura (misurata sulla sfera di raggio 1) di un cono elementare spiccato da M,

$$\varepsilon \, dS \, d\Omega \, dt$$

misurerà la quantità di energia inviata da dS, durante il tempuscolo dt, entro il cono elementare $d\Omega$. La $\varepsilon(T)$ risulterà, in generale, funzione del posto e del tempo pel tramite di T.

Coefficiente d'assorbimento α (in M, per unità di lunghezza). Sussiste inalterata la definizione ordinaria, coll'avvertenza che α, al pari di ε, dipenderà in generale da M e da t pel tramite della temperatura.

Densità dell'energia $u(M, t)$, in un dato posto M e ad un dato istante t.

Si fissa un generico campo S circostante ad M, e si prende in considerazione l'energia U, che, all'istante t, si trova entro S (viaggiante in

[1] L'estensione a mezzi eterogenei (di risultati *locali* conseguiti nell'ipotesi dell'omogeneità) si fa comodamente col criterio indicato al § 8 della Nota *Deduzione rigorosa di una relazione fondamentale nella teoria del calore raggiante,* in questi Rendiconti, ser. 5ª, vol. XXIII (1° sem. 1914), pp. 12-21.

Applicando tale criterio alle relazioni che saranno qui stabilite per un mezzo omogeneo, si riconoscerebbe che rimangono valide anche se (ferma restando l'ipotesi dell'isotropia) le caratteristiche del mezzo variano (con continuità) da punto a punto, senza dipendere unicamente dalla temperatura.

tutte le possibili direzioni, con velocità c). Si definisce u come il limite del rapporto

$$\frac{U}{S},$$

per S tendente comunque a zero, attorno al punto M.

Dalle varie premesse della teoria scenderà, come vedremo, non solo l'esistenza, ma anche l'espressione, notevolmente semplice, di un tale limite.

Intensità specifica H dell'irraggiamento attraverso un generico elemento superficiale $d\sigma$.

Detta n la normale all'elemento (in un verso determinato), e $d\Omega$ l'ampiezza di un cono elementare di direzioni circostanti ad n, H rimane definito dall'assumere il prodotto

$$H\, d\sigma\, d\Omega\, dt$$

come misura della quantità di energia che, durante il tempuscolo dt, passa attraverso $d\sigma$ in direzione sensibilmente normale, cioè contenuta entro il pennello $d\Omega$. L'analoga quantità di energia secondo un pennello obliquo, pur di ampiezza $d\Omega$, si porrà sotto la forma

$$G\, d\sigma\, d\Omega\, dt\,.$$

Se g designa la direzione del pennello, sarà, per la *legge di Lambert*,

$$G = H \cos \widehat{ng}\,, \tag{1}$$

l'H *riferendosi alla direzione* g.

2. — Ipotesi fondamentale circa l'intensità specifica H.

In regime stazionario a temperatura costante, tutte le direzioni si equivalgono, e si è naturalmente tratti ad ammettere che l'intensità specifica sia la stessa per ognuno degli ∞^2 elementi snperficiali spiccati da un medesimo punto M: si ha allora, colla notazione di Planck, $H = K$, K essendo funzione soltanto di T e della natura del mezzo; anzi (per le leggi di Stefan e di Kirchhoff),

$$c^2 K = \tau T^4\,, \tag{2}$$

con τ costante universale, indipendente dal mezzo considerato.

Si vede subito che, quando la temperatura varia da punto a punto, l'intensità specifica H non può più ritenersi indipendente dall'orientazione del $d\sigma$. Infatti ciò implicherebbe, in particolare, eguaglianza di irraggiamento in versi opposti, e quindi flusso complessivo nullo; mentre, in un ambiente

a temperatura variabile, c'è (anche soltanto per irraggiamento) trasporto di energia dalle regioni più calde verso le regioni meno calde.

Il modello classico della propagazione del calore nei corpi conduttori suggerisce spontaneamente l'ipotesi da saggiare, quando T varia col posto: ed è che l'intensità H in un punto generico M consti, oltre che dell'addendo K, anche di un secondo termine, $-\chi\frac{dT}{dn}$, proporzionale al gradiente di T in direzione perpendicolare all'elemento superficiale considerato. Porremo, in conformità,

$$H = K - \chi\frac{dT}{dn}.$$

Nell'invocato modello dei fenomeni di conduzione (entro un mezzo omogeneo ed isotropo), il fattore di proporzionalità χ può ritenersi (con larga approssimazione) costante. Noi supporremo, più generalmente, che χ sia, al pari di K, funzione positiva di T; comunque, è lecito assumerlo sotto la forma

$$3k\frac{dK}{dT},$$

intendendo anche con k una funzione positiva di T. La precedente espressione di H può, così, essere scritta

$$H = K - 3k\frac{dK}{dn}. \tag{3}$$

3. — Espressione del flusso.

Si chiama, notoriamente, flusso attraverso $d\sigma$ nel senso, assunto come positivo, sulla normale n, la quantità di energia $R_1\,d\sigma\,dt$ che, durante il tempuscolo dt, attraversa $d\sigma$ nel verso positivo, diminuita della quantità di energia $R_2\,d\sigma\,dt$ che contemporaneamente passa in verso opposto. Valutiamo intanto R_1.

Trattandosi di energia raggiante in tutte le direzioni, conviene considerare tutti i coni elementari $d\Omega$ le cui generatrici g formano, con n, un angolo acuto. Per ciascun $d\Omega$, il contributo di energia è, a norma della (1),

$$H\cos\widehat{ng}\,d\sigma\,d\Omega\,dt,$$

l'H riferendosi alla direzione g.

Integrando a tutto l'emisfero Ω_1, in cui $\cos\widehat{ng} > 0$, si avrà, per definizione, $R_1\,d\sigma\,dt$. Ne consegue, avuto riguardo alla (3),

$$R_1 = \int_{\Omega_1}\left(K - 3k\frac{dK}{dg}\right)\cos\widehat{ng}\,d\Omega. \tag{4}$$

Il differenziale $d\Omega$ è l'area di un elemento della sfera di raggio 1, circostante alla direzione g; il prodotto $\cos\widehat{ng}\, d\Omega$ ne misura la proiezione sul piano diametrale che limita Ω_1 (perpendicolare ad n); e $\int_{\Omega_1} \cos\widehat{ng}\, d\Omega$ non è altro che l'area π del corrispondente cerchio massimo.

K e k sono funzioni del posto e del tempo, indipendenti da g.

D'altra parte, riferendoci per un momento ad assi cartesiani $Oxyz$, di cui l'asse delle z coincida con n, e indicando con $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ i coseni direttori di g, si ha

$$\frac{dK}{dg} = \frac{\partial K}{\partial x}\gamma_1 + \frac{\partial K}{\partial y}\gamma_2 + \frac{dK}{dn}\gamma_3,$$

e quindi, dalla (4),

$$(4') \qquad R_1 = \pi K - 3k\frac{\partial K}{\partial x}\int_{\Omega_1}\gamma_1\gamma_3\, d\Omega - 3k\frac{\partial K}{\partial y}\int_{\Omega_1}\gamma_2\gamma_3\, d\Omega - $$
$$- 3k\frac{dK}{dn}\int_{\Omega_1}\gamma_3^2\, d\Omega.$$

I primi due integrali del secondo membro sono nulli per ragione di simmetria. Infatti, considerando accanto a g la sua simmetrica rispetto ad n (nel piano n, g), rimane associato ad ogni $d\Omega$ un altro $d\Omega$ congruente; e il loro contributo complessivo è nullo, perchè γ_1, γ_2 vi hanno segni opposti, mentre γ_3 si conserva inalterato.

Il terzo integrale, $\int_{\Omega_1}\gamma_3^2\, d\Omega$, si valuta subito in base alle considerazioni seguenti: Per l'equivalenza di ogni direzione rispetto all'intera superficie sferica Ω, sono eguali tra loro i tre integrali

$$\int_{\Omega}\gamma_1^2\, d\Omega, \quad \int_{\Omega}\gamma_2^2\, d\Omega, \quad \int_{\Omega}\gamma_3^2\, d\Omega.$$

Ognuno di essi vale quindi un terzo della somma, che è 4π. Ma (γ_3 cambiando soltanto di segno, quando si sostituisce ad una direzione la sua opposta)

$$\int_{\Omega}\gamma_3^2\, d\Omega = 2\int_{\Omega_1}\gamma_3^2\, d\Omega,$$

da cui

$$\int_{\Omega_1}\gamma_3^2\, d\Omega = \frac{2\pi}{3}.$$

Risulta così, dalla (4′),

$$R_1 = \pi K - 2\pi k \frac{dK}{dn}.$$

L'espressione di R_2 ne scende senza calcolo, per semplice sostituzione della direzione n coll'opposta (e quindi di dn con $-dn$). Con ciò

$$R_2 = \pi K + 2\pi k \frac{dK}{dn};$$

e si ricava, in definitiva, pel flusso unitario nella direzione n, l'espressione

$$\mathfrak{F}_n = R_1 - R_2 = -4\pi k \frac{dK}{dn}. \tag{5}$$

Essa mette in evidenza che, per i varî $d\sigma$ spiccati da un medesimo punto, i flussi nei sensi delle rispettive normali n altro non sono che le componenti, secondo n, del vettore

$$\mathbf{F} = -4\pi k \operatorname{grad} K. \tag{5′}$$

Questo ancora è da dirsi *flusso* (in senso vettoriale).

4. — Considerazioni critiche.

La legittimità della posizione (3), logicamente ineccepibile, esige qualche commento dal punto di vista fisico.

Per T costante (nell'intorno del generico posto considerato), lo è anche K, in virtù della (2); e si è ricondotti alla legge di Stefan.

Quando la temperatura varia col posto, il termine addizionale è, in generale, diverso da zero. Circa il suo ordine di grandezza, già si può dire qualche cosa, in base al materiale d'osservazione attualmente posseduto: e precisamente che, nei limiti di temperatura entro cui fu controllata la legge di Stefan, e fino a gradienti abbastanza rilevanti (diciamo di qualche centinaio di gradi per centimetro), *l'addendo* $-k\frac{dK}{dn}$ *non può superare tre o quattro centesimi di* K.

Ciò risulta dalle stesse esperienze fondamentali di Lummer-Paschen [1] e di Kurlbaum [2], istituite allo scopo di verificare la legge di Stefan. In realtà, col dispositivo adottato in queste esperienze, non si misura (eseguite che sieno le necessarie riduzioni) l'H entro un ambiente a temperatura costante, ma sibbene la differenza di due H, che spettano ad elementi super-

[1] Ann. der Phys., B. 63, 1897, pp. 395-410.

[2] Ibidem, B. 65, 1898, pp. 746-760.

ficiali (paralleli), mantenuti a due diverse (anche molto diverse) temperature T e Θ, e irraggianti mutuamente attraverso l'aria: sicchè dall'uno all'altro c'è un gradiente di temperatura, certo, non nullo (e, probabilmente, assai irregolare, in causa dei moti convettivi dell'aria ambiente).

Ciò non ostante, le misurate differenze fra i due H si riscontrarono sensibilmente proporzionali a $T^4 - \Theta^4$, con un errore medio del 4 % [1].

Questi dati di fatto potrebbero interpretarsi (nel suddetto ordine di approssimazione) come conferma della validità della legge di Stefan, anche entro un mezzo a temperatura variabile da punto a punto.

Ma l'illazione non sarebbe ragionevole, implicando essa, come già si è accennato, flusso complessivo rigorosamente nullo. Conviene pertanto ammettere la presenza, in H, di un termine addizionale, dipendente dalla non uniformità della temperatura, e abbastanza piccolo da non togliere alle ricordate esperienze classiche valore probativo rispetto alla legge di Stefan. Il successo delle esperienze stesse appare, così, dovuto (come tante altre volte accadde nella scienza) all'essersi trascurate (con sicura, anche se non cosciente, intuizione) influenze che, per altro rispetto (scambio globale di energia, nel caso presente), possono diventare essenziali.

Dalla necessità di un termine addizionale nella espressione di H, non segue senz'altro — ben si capisce — che esso abbia proprio la forma da noi adottata. Tuttavia, le ragioni di analogia e di semplicità, che ci hanno guidato, giustificano il tentativo di costruzione teorica e l'appello all'esperienza in un campo che, almeno nel caso limite dell'equilibrio termodinamico, si è rivelato tanto fecondo.

5. — Indicazione dei risultati.

Per ipotesi, qualunque sia il regime, ε, α e K hanno, in un generico punto M, valori dipendenti soltanto dalla temperatura T in M: gli stessi, quindi, che si avrebbero in regime stazionario con temperatura ovunque eguale a quella di M. Sèguita perciò a sussistere la nota relazione

$$\varepsilon = K\alpha \quad (6)$$ [2].

(1) Cfr. la tabella II (pag. 408) della citata Memoria di Lummer-Paschen. Nella colonna VIII sono riportati gli scostamenti percentuali (fra valore osservato e valore teorico) di 13 esperienze:

-8; -6; $-1{,}6$; $-3{,}1$; $5{,}1$; $0{,}2$; $-1{,}7$; $5{,}6$; 5; $0{,}7$; $0{,}4$; 3; $1{,}9$.

Il corrispondente errore medio $\sqrt{\frac{1}{13}\Sigma\chi^2}$ (χ scostamento) vale $\sqrt{16{,}21}$ cioè poco più del 4 %.

(2) Una prima dimostrazione *matematica* di tale relazione fu da me data nella Nota *Deduzione rigorosa* ecc., citata al § 1. Una seconda dimostrazione scenderà come corollario dal § 15 del presente scritto: più precisamente, tale § figurerà nella Nota *Sul regime variabile del calore raggiante: Dimostrazioni*, che sarà comunicata all'Accademia nella prossima seduta.

Altra fondamentale relazione dell'irraggiamento, in condizioni di equilibrio termodinamico, è quella che esprime la densità di energia u, in termini di K e di c, sotto la forma

$$u = \frac{4\pi K}{c} . \tag{7}$$

Orbene, in una prossima Nota dimostrerò che la validità della (7) è incondizionata, qualunque sia il regime. Fin da ora però è utile rilevare che il risultato è in parte intuitivo, e in parte no.

In verità, da un lato la stessa definizione di u (§ 1),

$$u = \lim_{S=0} \frac{U}{S} ,$$

lascia presumere che, continue essendo le caratteristiche del fenomeno, al convergere di S a zero attorno ad un punto determinato M, le cose andranno come se le dette caratteristiche fossero addirittura costanti coi valori che loro competono in M. In questo senso non c'è da aspettarsi divario, quando si passa, da T costante, ad un regime qualunque.

Viceversa, la non uniformità della temperatura richiede (§ 2) che si modifichi l'espressione della intensità specifica con un termine dipendente dal gradiente di T (secondo la direzione di cui si tratta). Questo termine (riportato al suo valore efficace in M) potrebbe *a priori* influire sul valore limite di $\frac{U}{S}$; nè vien fatto di rendersene conto per via intuitiva.

Perciò, tradurremo in formule le definizioni: e la (7) ne risulterà, con gli abituali procedimenti del calcolo, in modo generale e rigoroso.

Lo scopo essenziale della ricerca è di stabilire l'*equazione indefinita dell'irraggiamento variabile*. Essa viene fornita, nel modo concettualmente più diretto, dal principio di conservazione dell'energia (si intende, sotto la forma specifica di energia raggiante). Bisogna, naturalmente, tener debito conto degli acquisti di energia raggiante provenienti dall'emissione, e delle perdite prodotte dall'assorbimento; e quest'ultimo computo è (come quello di U) piuttosto laborioso.

Nella già annunciata seconda Nota mostreremo che le due cause antagoniste si compensano esattamente, in virtù della (6), tal quale come in regime stazionario (sotto temperatura costante). Ammesso che sia il detto compenso, il principio di conservazione porge ovviamente, come nella teoria di Fourier (salvo che ivi si parla di calore, e qui di energia raggiante),

$$\frac{\partial u}{\partial t} = - \operatorname{div} \mathbf{F} ; \tag{I}$$

u ed $\mathbf{F}$ dipendendo da K, a norma delle (7) e (5').

Esplicitando e dividendo per 4π, si ha

$$(1') \qquad \frac{1}{c}\frac{\partial K}{\partial t} + \operatorname{div}(k \operatorname{grad} K) = 0 ,$$

dove k rappresenta una funzione (che le nostre ipotesi lasciano indeterminata) della temperatura T, o, ciò che è lo stesso, della incognita principale K.

Per k costante, si ritrova la classica equazione di propagazione del calore; in generale si è condotti ad una equazione non lineare che, con la notazione dei parametri differenziali, si scrive

$$\frac{1}{c}\frac{\partial K}{\partial t} + F(k , K) + k\Delta_2 K = 0 .$$

Paleontologia. — *Sopra un Pholidophorus del Trias superiore del Tinetto nel golfo della Spezia.* Nota del Socio F. Bassani.

Nel *Saggio comparativo dei terreni che compongono il suolo d'Italia* (Pisa, 1845, pag. 73) e in altri suoi scritti, Leopoldo Pilla citò un pesce fossile da lui trovato « negli scisti bruni del Tinetto ». Questo esemplare, che fu depositato nel Museo geologico dell'Università di Pisa, venne studiato e descritto da Savi e Meneghini [1]. Essi peraltro non ebbero l'opportunità di vedere la roccia in posto, della quale, per conseguenza, ignoravano i rapporti con gli altri sedimenti dell'isola.

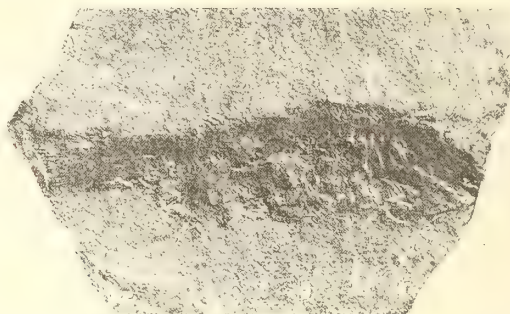
Più tardi, nel 1856, il prof. G. Capellini raccolse nei medesimi calcari scistosi un altro ittiolito, indicandone con precisione la posizione stratigrafica (Retico); e quantunque l'avanzo fosse assai male conservato, ne riconobbe giustamente la probabile corrispondenza con quello precedentemente scoperto dal Pilla [2]. Il fossile, che faceva parte delle collezioni paleontologiche del Capellini, si conserva nel Museo geologico dell'Ateneo di Bologna, a cui, per la munificenza di questo scienziato, esse sono recentemente passate.

La cortesia dei professori Canavari e Capellini mi permise di esaminare i due esemplari dianzi citati. Mentre rendo loro pubbliche grazie, espongo qui il risultato delle mie osservazioni.

[1] P. Savi e G. Meneghini, *Considerazioni sulla geologia stratigrafica della Toscana*, Firenze 1850, nota alla pag. 95. Vedi anche pag. 463 del volume intitolato: *Memoria sulla struttura geologica delle Alpi, degli Appennini e dei Carpazi*, di R. I. Murchison, traduzione dall'inglese, ed appendice sulla Toscana, dei proff. P. Savi e G. Meneghini, Firenze 1850.

[2] G. Capellini, *Studî stratigrafici e paleontologici sull'Infralias nelle montagne del golfo della Spezia*, in Mem. Acc. sc. dell'Ist. di Bologna, serie 2ª, tomo I, 1862, pp. 24, 28 e 39; Id., *Fossili infraliassici dei dintorni del golfo della Spezia*, in loc. cit., vol. V, 1866, pp. 6-8, 24. Rip. in A. Issel, *Compendio di geologia*, parte II, pag. 347. Torino 1897.

Esemplare raccolto dal Pilla [R. Museo geologico di Pisa] (ved. figura). L'esemplare, privo di un piccolissimo tratto anteriore del muso, è, in generale, mal conservato. Esso doveva raggiungere la lunghezza complessiva di almeno sei centimetri. La massima altezza, presa dopo la fine del primo quarto della lunghezza totale, è di millimetri quindici; ma probabilmente questa misura sorpassa il vero, perchè le squame superiori sono un po' dislocate. A livello dell'origine della pinna dorsale l'altezza eguaglia il sesto della lunghezza (un centimetro).

Calcolando la parte mancante, la lunghezza della testa, compreso l'apparato opercolare, misura circa un centimetro e mezzo, corrispondente al quarto di quella totale. A forte ingrandimento alcune sue ossa appariscono leggermente ruvide, e la mandibola si mostra longitudinalmente striata. Non rimangono traccie di denti. Dell'apparato opercolare si vede un osso di forma quasi triangolare, col margine superiore ondulato, l'inferiore piano, l'anteriore diritto e il posteriore leggermente arcuato: probabilmente è il subopercolo.

Del cinto toracico, che segue immediatamente l'opercolo, si scorgono due ossa: uno superiore, piuttosto largo (presumibilmente la sopraclavicola); ed uno inferiore, allungato, che forse è la clavicola. Al disotto di questa restano alcuni avanzi di raggi della pinna pettorale, in numero di cinque o sei.

Le pinne ventrali, collocate precisamente alla metà della lunghezza totale del pesce e sorrette da ossa pelviche corte e grosse, sono più vicine all'anale che non alle pettorali: da queste le divide uno spazio di quattordici millimetri; da quella, di dodici. I raggi sono almeno cinque.

La pinna dorsale, opposta allo spazio fra le ventrali e l'anale, è inserita ai tre quinti della lunghezza complessiva. Il primo raggio dista dall'estremità del muso una volta e mezza il tratto che lo separa dal pedicello codale. Sono conservati cinque raggi, incompleti; posteriormente dovevano esservene degli altri, in numero non determinabile. Dei raggi visibili, i due primi, che sono i più lunghi, misurano mezzo centimetro.

Dell'anale si scorgono sei raggi, mutilati, lunghi circa cinque millimetri, oltre all'impronta di altri quattro posteriori, più brevi; il primo sta presso a poco a eguale distanza fra le ventrali e il principio della coda.

La pinna codale, fornita di fulcri, è incompleta, nè consente di rilervarne con esattezza le dimensioni. I raggi dei due lobi appariscono piuttosto numerosi: complessivamente, non meno di quattordici.

Le squame, sui fianchi, dall'apparato opercolare alla coda, sono in numero di quaranta; dal dorso al ventre, non permettono di essere contate se non in vicinanza del pedicello codale, dove sono distribuite in nove file. Quelle della linea laterale, più grandi delle altre, sono visibili soltanto nell'ultimo tratto del corpo, fra la pinna anale e la codale, e costituiscono la terza fila, a cominciare dal profilo superiore del pesce. Quanto alla forma, possono distinguersi in due tipi principali: le anteriori sono più alte che lunghe, col margine posteriore leggermente convesso; le altre, assai più piccole, sono più lunghe che alte, ed hanno gli orli superiore e inferiore convessi. A mano a mano che si avvicinano alla coda, terminano più distintamente in punta, eccettuate quelle della linea laterale, che presentano il margine posteriore rientrante. Un po' avanti all'inserzione delle pinne ventrali si scorgono alcune squame minute, molto più piccole di tutte le altre, e quasi cordiformi. Innanzi alla base di ciascun lobo della pinna codale si vede una grande squama, lunga circa 3 millimetri e alta 1 $^1/_2$, anteriormente arcuata e terminata posteriormente a punta; ad essa seguono i fulcri di detta pinna, dapprima più lunghi e più robusti (i quali, come ha scritto il Meneghini, « sembrano formare quasi due pinne, una dorsale ed una anale, ambedue affatto contigue alla coda »), poi più brevi e più sottili.

Savi e Meneghini osservarono che questo pesciolino, « quantunque in alcune parti benissimo conservato, è in altre, e nelle più essenziali, troppo incompleto per potergli, con sufficiente appoggio di verosimiglianza, assegnare il posto generico »; ed aggiunsero che « la cintura toracica, per la forma, la collocazione e le proporzioni, si può benissimo raffigurare riferendosi a quella del *Dipterus macrolepidotus*, rappresentata dall'Agassiz (II, tab. 2ª e 2, fig. 4) ».

Esemplare raccolto dal Capellini [R. Museo geologico « G. Capellini » di Bologna]. — L'esemplare è l'impronta pallidissima e incompleta (parte e controparte) di un pesciolino, che doveva essere lungo circa cinque centimetri; l'altezza, subito dietro il capo (unico punto dove essa si può misurare), è di otto millimetri.

Rimangono due piccoli gruppi di squame presso l'orlo dorsale: uno immediatamente dopo la testa, e l'altro davanti al pedicello codale. Le prime, circa dodici, sono molto più alte che lunghe, di forma quasi rettangolare, ed hanno il margine posteriore arcuato, che qualche volta, per effetto di abrasione, pare frastagliato. Una di esse, visibile meglio delle altre, ha il diametro verticale quasi triplo di quello orizzontale. Sulla loro superficie non si scorgono traccie di ornamentazioni. Le squame vicino alla coda, circa una diecina, sono presso a poco cordiformi, con i margini inferiore e superiore convessi. Qualcuna è terminata in punta all'estremità posteriore; qualche

altra si mostra un po' incavata, con la concavità rivolta in avanti: la superficie è percorsa da un rilievo longitudinale mediano.

Si vedono alcuni raggi, quattro o cinque, della pinna anale, i quali probabilmente sono gli anteriori, perchè il primo è più corto degli altri e finisce in punta. Esso dista dodici millimetri dal principio della codale, che è pure conservato. Nello spazio fra queste due pinne si scorgono due squame, delle quali peraltro non si può indicare alcun carattere.

Manca ogni vestigio della pinna dorsale, delle pettorali e delle ventrali.

Passando ora alla determinazione del fossile raccolto dal Pilla (che, come abbiamo veduto, è il meglio conservato, e che in seguito a mia preghiera fu abilmente preparato dal dott. G. D' Erasmo, il quale è riuscito a mettere allo scoperto varie parti dell'esemplare, prima nascoste sotto la roccia), è fuor di dubbio ch'esso appartiene al gen. *Pholidophorus*, a cui lo ascrivono la forma generale del corpo e le particolarità delle squame, delle pinne e delle ossa della testa. Per ciò che riguarda la specie, uno scrupoloso esame comparativo ne dimostra la spettanza a *Phol. latiusculus* Agassiz, di cui riproduce, può dirsi, completamente i caratteri. È vero che in alcuni individui riferiti a questa forma la dorsale appare inserita più innanzi che non nel pesciolino del Tinetto; ma bisogna notare che in altri, p. es. in quello degli scisti di Giffoni figurato dal Woodward (che per l'ottimo stato di conservazione può considerarsi come tipico), questa pinna è opposta allo spazio fra le ventrali e l'anale, così come si osserva nel fossile ligure.

Quanto all'altro individuo raccolto dal prof. Capellini, nulla, naturalmente, può dirsi di sicuro; ma è verosimile ch'esso corrisponda al precedente.

Come è noto, il *Phol. latiusculus* [1] fu rinvenuto negli scisti di Seefeld in Tirolo, di Lumezzane nella provincia di Brescia, di Giffoni Vallepiana nel Salernitano, e di Hallein nel distretto di Salzburg [2]: tutti intercalati nella Dolomia principale e, quindi, appartenenti a questo sottopiano. Secondo ogni probabilità, visse pure nel Retico: infatti l'ittiolito raccolto, parecchi anni or sono, dal prof. C. F. Parona negli scisti calcareo-marnosi di S. Maria del Monte presso Varese (Como), indubbiamente retici, come

[1] Come ha già osservato il dott. A. S. Woodward (*Catalogue of the foss. fishes*, parte III, 1895, pag. 455), e come ora, in seguito all'esame di nuovi campioni, ritengo anch'io, a questa specie va riferito *Phol. pusillus* Agassiz, la cui maggiore snellezza è dovuta al minore grado di compressione subita dagli esemplari ed alla varia posizione con cui si presentano.

[2] R. Kner, *Die fossilen Fische der Asphaltschiefer von Seefeld in Tirol*, in Sitzungsb. k. Akad. Wiss., math.-naturw. Cl., Band LIV, pp. 328 e 330, tav. III, figg. 2 e 3, e tav. VI, fig. 2 (Wien, 1866); Id., *Nachtrag zur fossilen Fauna der Asphaltschiefer von Seefeld in Tirol*, in loc. cit., Band LVI, pag. 903, tav. II, fig. 1 (Wien, 1867); W. Deecke, *Ueber Fische aus verschiedenen Horizonten der Trias*, in Palaeontographica, vol XXXV (1889), pag. 136; A. De Zigno, *Pesci fossili di Lumezzane in Val Trompia*, pag. 9, tav. II, figg. 3-8, in Mem. R. Accad. dei Lincei (classe di sc. fis. mat. e nat.), serie IV, vol. VII (Roma, 1891); F. Bassani, *Sui fossili e sull'età degli schisti bituminosi di Monte*

ritiene anche il prof. Taramelli, può riferirsi, benchè incompleto, alla specie in discorso [1]. Altrettanto è da dirsi per quello proveniente dagli scisti, parimenti retici, di Visciarola (o Vetterola) nei dintorni di S. Pellegrino (Bergamo) [2], che il prof. Airaghi, pur riconoscendone la stretta affinità col *latiusculus*, tenne distinto col nome di *Phol. Caffii*, ma che presenta differenze troppo lievi per poter giustificare la istituzione di una nuova specie [3].

Il pesciolino del Tinetto conferma così i risultati cronologici ai quali giunse il prof. Capellini per quegli scisti calcareo-marnosi con le sue dotte ricerche sulla geologia dei dintorni del golfo della Spezia.

Batteriologia. — *Significato ed importanza del polimorfismo sulla identificazione dello Streptobacillo della pellagra*. Memoria del Socio G. Tizzoni.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.

Astronomia. — *Osservazioni del passaggio di Mercurio sul disco del sole* (6-7 novembre 1914) *fatte al R. Osservatorio del Campidoglio*. Nota del Corrispondente A. Di Legge.

Per l'osservazione di questo fenomeno fu stabilito d'impiegare il metodo di proiezione, già da noi utilmente adoperato nelle osservazioni del diametro orizzontale del sole e nelle osservazioni degli ecclissi solari. Fu destinato alle osservazioni l'equatoriale di Merz, di apertura 117^{mm},4; ed il quadro su cui si proiettava l'imagine del sole fu collocato a tal distanza da otte-

---

Pettine presso Giffoni Vallepiana in prov. di Salerno (*Dolomia principale*), in Mem. Soc. it. delle scienze (detta dei XL), serie III, tomo IX, 1892, pp. 12, 22 e 23; A. S. Woodward, *Catalogue of the fossil fishes in the Br. Mus.*, parte III, pag. 454, tav. XIV, fig. 3 (London, 1895); F. Bassani, *La ittiofauna della Dolomia principale di Giffoni* (*prov. di Salerno*), in Palaeontographia italica, vol. I, pp. 203-206, tav. XI, figg. 3-7, e tav. XV, figg. 1-3; D. Gorjanovic-Kramberger, *Die obertriadische Fischfauna von Hallein in Salzburg*, in Beiträge zur Paläontol. und Geologie Oesterreichs-Ungarns u. des Orients, Band XVIII, 1905, pag. 221, tav. XX, fig. 9.

Vedi la sinonimia da me stabilita nel 1892 (F. Bassani, op. cit.), per i generi e le specie delle due ittiofaune di Lumezzane e di Giffoni, integralmente accettata e riportata dal Woodward (*Catalogue*, parte III, 1895).

[1] F. Bassani, *Appunti di ittiologia fossile italiana*, pag. 15, fig. 5 della tavola, in Atti R. Acc. sc. fis. e mat. di Napoli, serie II, vol. VII, 1895.

[2] T. Taramelli, *Le condizioni geologiche delle fonti termali di S. Pellegrino* (con carta geologica), in Giorn. di geol. pratica, anno VIII, 1910.

[3] C. Airaghi, *Di un Pholidophorus del Retico lombardo*, in Rend. R. Ist. lomb. di sc. e lettere, serie II, vol. XLI, Milano 1908 (con fig. intercalata). I caratteri che l'A. ritiene come differenziali sono: tronco più slanciato, testa più piccola e meno ottusa, e presenza di una grande squama alla base del lobo superiore della coda. Ora i

nere, per la imagine proiettata del disco del sole, il diametro di circa 60 centimetri.

Si calcolarono in precedenza i tempi dei contatti coi dati del Naut. Alm. di Londra; e si ebbero i seguenti risultati:

			Tempo medio del Campidoglio
1° contatto esterno	novembre	6	$22^h\ 47^m\ 58^s$
1° contatto interno	»	»	22 50 12
2° contatto interno	»	7	2 56 31
2° contatto esterno	»	»	2 58 43

I tempi notati da me e dall'astronomo F. Giacomelli furono per i primi due contatti,

				Tempo medio del Campidoglio
1° contatto esterno	Di Legge	novembre	6	$22^h\ 48^m\ 4^s$
	Giacomelli	»	»	22 47 59
1° contatto interno	Di Legge	»	7	22 50 1
	Giacomelli	»	»	22 50 2

Tanto da me quanto da Giacomelli fu avvertito il primo contatto esterno, quando già il pianeta era in piccola parte proiettato sul disco del sole, di cui il contorno era leggermente ondulato. Allorchè segnai il tempo del primo contatto esterno, il pianeta occupava il disco del sole per circa 2″ del suo diametro, così che il tempo da me notato sarebbe di circa 25^s maggiore del vero. Nè diverso fu il giudizio del mio collega Giacomelli per il tempo che egli segnò per il primo contatto esterno.

Rispetto poi ai tempi del primo contatto interno, corrispondono essi all'istante in cui ci sembrò di vedere un sottilissimo filo lucido tra il contorno del disco solare ed il contorno del disco del pianeta.

Se alla media delle osservazioni del primo contatto esterno si sottraggono 25^s, si ha per il tempo di questo contatto,

$$22^h\ 47^m\ 47^s,$$

valore più piccolo del calcolato di 11^s, cioè poco diverso dalla differenza $9^s.5$ ottenuta dal confronto della media delle osservazioni del primo contatto

---

due primi hanno un'importanza affatto secondaria, variando spesso anche nei singoli individui di *Phol. latiusculus*, e dipendono talvolta dal diverso modo di schiacciamento subìto dagli esemplari nella fossilizzazione; quanto al terzo, giova ricordare che la grande squama alla base di uno o di entrambi i lobi della pinna codale è una particolarità propria di tutto il gen. *Pholidophorus*.

Un altro piccolo esemplare riferito dal prof. De Alessandri a *Phol. latiusculus* fu rinvenuto nel calcare marnoso delle Valli Rossi, sulla sinistra di Centa (Val Sugana) [G. De Alessandri, *Studii sui pesci triasici della Lombardia*, pag. 126, nota 8, in Mem. Soc. ital. di sc. nat., vol. VII, fasc. I, 1910]. Sembra, peraltro, che il suo stato di conservazione non sia sufficiente per una sicura determinazione specifica.

interno col tempo calcolato. Non può, del resto, escludersi che i tempi calcolati sieno, in realtà, più grandi dei veri.

Le nubi ci impedirono di osservare il secondo contatto interno ed il secondo contatto esterno e così non ci permisero di accertare se le osservazioni dei due ultimi contatti conducevano alla stessa conclusione tratta dalle osservazioni dei due primi.

Fisiologia. — *Ricerche sul muscolo retractor penis (e su altri organi muscolari lisci).* Memoria del Corrisp. F. Bottazzi.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie.*

Matematica. — *Sull'equazione integrale di 1ª specie.* Nota del dott. Attilio Vergerio, presentata dal Socio V. Volterra.

1. Il Picard, utilizzando un teorema del Riesz (Comptes Rendus, 14 juin 1909), aveva già dimostrato che *condizione necessaria e sufficiente affinchè l'equazione integrale di 1ª specie*

$$g(s) = \int_a^b \mathrm{K}(s,t)\, h(t)\, dt ,$$

a caratteristica chiusa, ammetta una soluzione, è che la serie

$$\sum_\nu \lambda_\nu^2 d_\nu^2 = \sum_\nu \lambda_\nu^2 \left\{ \int_a^b g(t)\, \varphi_\nu(t)\, dt \right\}^2$$

sia convergente. Subito dopo, il Lauricella [1] estendeva i risultati del Picard ad equazioni a caratteristica qualunque, aggiungendovi la condizione che *la* $g(s)$ *debba necessariamente avere la forma*:

$$g(s) = \sum_\nu d_\nu\, \varphi_\nu(s) = \sum_\nu \varphi_\nu(s) \int_a^b g(r)\, \varphi_\nu(r)\, dr .$$

Come ognuno vede, tanto la condizione del Picard, quanto quella del Lauricella, presentano l'inconveniente di esigere la conoscenza degli autovalori, e delle autofunzioni del nucleo dato.

Mi ero proposto di risolvere la stessa questione indipendentemente da tale conoscenza; ma finora non vi sono riuscito se non in un caso particolare, che del resto, in pratica, si presenta non molto raramente. Ciononostante non credo inutile di esporre, in questa breve Nota, il risultato ottenuto, più

[1] *Sull'equazione integrarale di 1ª specie,* Rend. Acc. Lincei, vol. XVIII, serie 5ª, 2º sem., fasc. 3º.

che per la sua importanza, pel metodo da me seguito, il quale mi pare possa venire, con qualche utilità, impiegato nella trattazione delle questioni, che riguardano le equazioni integrali di 1ª specie.

2. Abbiasi l'equazione a nucleo simmetrico:

$$g(s) = \int_a^b K(s, t)\, h(t)\, dt. \tag{1}$$

Formiamo la successione:

$$g_1(s) = \int_a^b K(s, t)\, g(t)\, dt$$

$$g_2(s) = \int_a^b K(s, t)\, g_1(t)\, dt$$

$$g_3(s) = \int_a^b K(s, t)\, g_2(t)\, dt$$

. . . .

. . . .

$$g_n(s) = \int_a^b K(s, t)\, g_{n-1}(t)\, dt. \tag{2}$$

. . . .

Dopo aver posto:

$$V_n = \int_a^b \{g_n(s)\}^2\, ds,$$

si moltiplichi la (2) per $g_n(s)$ e si integri; si ha l'eguaglianza:

$$V_n = \int_a^b g_{n+1}(s)\, g_{n-1}(s)\, ds, \tag{3}$$

dalla quale, in grazia della disuguaglianza di Schwarz, deriva:

$$V_n^2 \leq V_{n+1}\, V_{n-1}$$

cioè:

$$\frac{V_n}{V_{n-1}} \leq \frac{V_{n+1}}{V_n}.$$

Posto:

$$c_n = \frac{V_{n+1}}{V_n},$$

sarà, quindi:

$$c_{n-1} \leq c_n.$$

Osserviamo subito che nessuna delle $g_n(s)$ può essere identicamente nulla. Infatti, se fosse, per esempio, $g_n(s) = 0$, per la (3) dovrebbe essere

$V_n = 0$, e quindi anche $g_n(s) = 0$; questo ragionamento, ripetuto n volte, ci porterebbe a concludere che dovebbe pure essere $g(s) = 0$, contro l'ipotesi.

La disuguaglianza di Schwarz, applicata alla (2), ci dà ancora:

$$\{g_n(s)\}^2 \leq \int_a^b \{K(s,t)\}^2 dt \cdot \int_a^b \{g_{n-1}(t)\}^2 dt,$$

da cui, integrando:

$$V_n \leq \int_a^b \int_a^b \{K(s,t)\}^2 ds\, dt \,.\, V_{n-1}\,.$$

cioè:

$$C_{n-1} \leq \int_a^b \int_a^b \{K(s,t)\}^2 ds\, dt$$

Si potrà quindi scrivere:

$$\lim_{n=\infty} C_n = C\,,$$

dove C è una quantità finita.

3. Facciamo la convenzione che sia $g_0(s) = g(s)$, e riprendiamo l'uguaglianza:

$$g_{n-r}(s) = \int_a^b K(s,t)\, g_{n-r-1}(t)\, dt\,,$$

dove $r = 0, 1, 2, \ldots, n-1$. Si moltiplichino ambo i membri per $g_{n+r}(s)$, e si integri da a e b; si ottiene:

$$\int_a^b g_{n-r}(s)\, g_{n+r}(s)\, ds = \int_a^b g_{n-r-1}(s)\, g_{n+r+1}(s)\, ds\,,$$

da cui, per la (3),

$$\int_a^b \{g_n(s)\}^2 ds = \int_a^b g_{n-r}(s)\, g_{n+r}(s)\, ds\,. \tag{4}$$

5. Ciò premesso, consideriamo ora il caso particolare (che però nella pratica si presenta abbastanza frequentemente) che sia:

$$c_0 = c_1 = c_2 = c_3 = \cdots c_n = \cdots = c\,, \tag{5}$$

e dimostriamo che la (1) ammette soluzione.

Infatti, poichè, sotto quest'ipotesi, è

$$\frac{V_n}{c^n} = \frac{V_n}{c_0\, c_1 \ldots c_{n-1}} = V_0,$$

sarà, per le (4),

$$\int_a^b \left\{ g(s) - \frac{g_{2n}(s)}{c^n} \right\}^2 ds = V_0 - 2V_0 + V_0 = 0\,,$$

e quindi

$$g(s) = \frac{g_{2n}(s)}{c^n},$$

ed anche, valendo questa relazione qualunque sia n,

$$g(s) = \frac{g_2(s)}{c}. \tag{6}$$

Sarà allora (notando che $c = c_0$):

$$\frac{g_2(s)}{c_0} = \int_a^b K(s, t) \frac{g_1(t)}{c_0} dt.$$

La (1) ammette quindi soluzione; in inoltre si ha

$$h(t) = \frac{g_1(t)}{c_0}. \tag{7}$$

Sarà bene notare che le condizioni (5) e (6) si equivalgono.

Invero, moltiplicando, ambo i membri della (6) per $g_{2n}(s)$ ed integrando, si ha (essendo $c = c_0$):

$$V_n = \frac{V_{n+1}}{c_0}$$

cioè, qualunque sia n:

$$c_0 = c_n.$$

6. I precedenti risultati si possono facilmente estendere alle equazioni a nucleo non simmetrico.

Posto:

$$H(s, t) = \int_a^b K(r, s) K(r, t) dr$$

$$G(s) = \int_a^b K(r, s) g(r) dr,$$

moltiplicando la (1) per $K(r, s)$ ed integrando, si ha l'equazione a nucleo simmetrico:

$$G(s) = \int_a^b H(s, t) h(t) dt. \tag{1'}$$

Se quindi la $G(s)$ si potrà mettere sotto la forma:

$$G(s) = \frac{G_2(s)}{\Gamma_0}, \tag{8}$$

dove Γ_0 ha un significato analogo a quello di c_0 del caso precedente, la (1'), e quindi anche la (1), ammetterà soluzione, e sarà

$$h(t)=\frac{G_1(s)}{\Gamma_0}\,. \tag{9}$$

Riassumendo:

Condizione sufficiente affinchè l'equazione (1) *ammetta soluzione, è che la* $g(s)$ *si possa mettere sotto la forma* (6) *se il nucleo è simmetrico, o la* $G(s)$ *sotto la forma* (8) *se non lo è; in tali casi, le* (7) *e* (9) *rappresenteranno rispettivamente una soluzione dell'equazione data.*

Meccanica. — *Sopra una estensione delle equazioni generali dell'elasticità.* Nota di U. Cisotti, presentata dal Socio V. Volterra.

1. *Richiamo della ordinaria teoria dell'equilibrio elastico.* — Sieno x, y, z le coordinate di un punto P dello spazio S occupato da un solido elastico; u, v, w le componenti dello spostamento di P. La deformazione della particella attigua al punto P è caratterizzata, com'è noto, dalle sei quantità seguenti:

$$\gamma_{11}=\frac{\partial u}{\partial x}\,,\dots\;;\;\gamma_{23}=\gamma_{32}=\frac{\partial w}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial z}\,,\dots \tag{1}$$

Lo stato di tensione nella particella stessa è definito dai sei sforzi interni fondamentali: $\tau_{11}, \dots\,;\ \tau_{23}=\tau_{32}, \dots$

In condizioni di equilibrio, si deve avere:

$$\frac{\partial \tau_{11}}{\partial x}+\frac{\partial \tau_{12}}{\partial y}+\frac{\partial \tau_{13}}{\partial z}=\varrho X\,,\dots\;;\quad \text{in S}\,, \tag{2}$$

essendo ϱ la densità, e X, Y, Z le componenti della forza unitaria di massa.

Sul contorno σ di S si deve avere:

$$\tau_{11}\cos(nx)+\tau_{12}\cos(ny)+\tau_{13}\cos(nz)=L\,,\dots\;;\quad \text{sopra } \sigma\,, \tag{3}$$

n essendo la normale a σ vòlta verso S, e L, ... le componenti degli sforzi esterni esercitantisi sopra σ.

Per stabilire le equazioni generali della elasticità, bisogna ricorrere ad una legge sperimentale che leghi lo stato di deformazione, rappresentato analiticamente dalle quantità γ_{rs} $(r, s=1, 2, 3)$ allo stato di tensione definito dalle τ_{rs}. La legge che è fondamento della classica teoria della elasticità è quella enunciata da Hooke. Secondo tale legge, *le caratteristiche di deformazione* (γ_{rs}) *sono funzioni lineari ed omogenee degli sforzi fondamentali* (τ_{rs}), cioè

$$\gamma_{rs}=\frac{\partial \Pi}{\partial \tau_{rs}}=-\sum_{1}^{3}{}_{lm}\, c_{rs,lm}\,\tau_{lm}\,, \tag{4}$$

oppure

$$\tau_{rs} = \frac{\partial \Pi}{\partial \gamma_{rs}} = - \sum_{1}^{3}{}_{lm} c'_{rs,lm} \gamma_{lm} , \tag{5}$$

essendo

$$2\Pi = - \sum_{1}^{3}{}_{rslm} c_{rs,lm} \gamma_{rs} \gamma_{lm} = - \sum_{1}^{3}{}_{rslm} c'_{rs,lm} \tau_{rs} \tau_{lm} \tag{6}$$

il potenziale elastico espresso in funzione delle γ_{rs} oppure delle τ_{rs}.

I 21 coefficienti (distinti) $c_{rs,lm}$, oppure i 21 moduli $c'_{rs,lm}$ sono da ritenersi, in generale, funzioni di x, y, z, dipendenti dalla natura del corpo elastico. Sostituendo in (5), alle γ_{lm}, le loro espressioni (1), e portando poi le espressioni così ottenute per le τ_{rs}, nelle (2), si avrà un sistema di tre equazioni lineari del secondo ordine nelle funzioni incognite u, v, w di x, y, z. Le condizioni al contorno (3) sono invece di primo ordine nelle u, v, w.

Se il corpo è omogeneo ed isotropo, $c_{rs,lm}$ e $c'_{rs,lm}$ sono costanti, e si riducono a due soltanto. Posto

$$\Theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} ,$$

le equazioni dell'equilibrio elastico diventano allora, notoriamente,

$$(\mathrm{A} - \mathrm{B}) \frac{\partial \Theta}{\partial x} + \mathrm{B} \underset{2}{\Delta} u = \varrho \mathrm{X} , \ldots , \ldots ; \quad \text{in S} , \tag{7}$$

e

$$(\mathrm{A} - 2\mathrm{B})\, \Theta \cos(nx) + \tag{8}$$

$$+ \mathrm{B} \{ 2\gamma_{11} \cos(nx) + \gamma_{12} \cos(ny) + \gamma_{13} \cos(nz) \} = \mathrm{L} , \ldots$$

sopra σ; avendo chiamato A e B le due costanti di isotropia.

2. *L'ipotesi ereditaria di Volterra.* — Le formule (4) — espressione analitica della legge di Hooke — definiscono la deformazione IN UN PUNTO IN UN DATO ISTANTE mediante lo stato di tensione IN QUEL PUNTO E IN QUELL'ISTANTE. Per esse, la deformazione dipende unicamente dagli sforzi *locali* ed *attuali*: escludono cioè da un lato che ad individuare la deformazione in un determinato posto concorrano, oltre che i valori degli sforzi in quel posto, anche quelli relativi alle altre particelle dello stesso corpo; ed escludono inoltre, d'altro lato, le azioni ereditarie.

Di quest'ultima circostanza ebbe a preoccuparsi il Volterra, e su essa mi soffermerò ora. Sulla prima ritornerò fra poco.

Il Volterra propone, volendo tener conto della eredità, di correggere le (4) nel modo seguente [1]:

$$(9) \qquad \gamma_{rs} = -\sum_{1\,lm}^{3} c_{rs,lm}\,\tau_{lm} + \Gamma_{rs}\left|\left[\overset{t}{\underset{-\infty}{\tau_{11}}}, \ldots \middle| t\right]\right|,$$

dove Γ_{rs} dipendono da tutti i valori degli sforzi che si sono esercitati su P, negli istanti antecedenti all'attuale. In tal modo il Volterra viene ad esprimere analiticamente, e nel modo più generale, che la deformazione attuale in P non dipende solo dagli sforzi attuali, ma da tutta la serie degli sforzi che si sono anteriormente esercitati sopra P.

Che se si vuole conservare, anche rispetto alle azioni ereditarie, l'ipotesi lineare già esistente nella legge di Hooke, basta immaginare di sviluppare Γ_{rs} in serie analoghe a quelle di Taylor e trascurare i termini non lineari. Alle (9) vanno allora sostituite le seguenti relazioni:

$$(10) \qquad \gamma_{rs}(t) = -\sum_{1}^{3}{}_{lm}\, c_{rs,lm}\,\tau_{lm}(t) - \int_{-\infty}^{t} \sum_{1}^{3}{}_{lm}\, \varphi_{rs,lm}(t\,,\,t_1)\,\tau_{lm}(t_1)\,dt_1\,,$$

e si è nel caso che il Volterra denomina *eredità lineare*. I coefficienti $\varphi_{rs,lm}(t\,,t_1)$ dovranno dirsi *coefficienti di eredità*.

Se è, o può ritenersi, trascurabile l'influenza ereditaria anteriore ad un istante t_0, allora il limite inferiore $(-\infty)$ dell'integrale va sostituito con t_0.

Immaginiamo in pari tempo di risolvere le (10) rispetto agli sforzi τ_{rs}; si ottiene, notoriamente,

$$(11) \qquad \tau_{rs}(t) = -\sum_{1}^{3}{}_{lm}\, c'_{rs,lm}\,\gamma_{lm}(t) - \int_{t_0}^{t} \sum_{1}^{3}{}_{lm}\, \psi_{rs,lm}(t\,,\,t_1)\,\gamma_{lm}(t_1)\,dt_1\,.$$

Queste formule definiscono lo stato attuale di tensione di un elemento mediante la storia delle deformazioni subìte da quell'elemento dall'istante t_0 all'istante t.

Sostituendo in (2) e (3), per τ_{rs}, le espressioni (11), e per γ_{lm} le espressioni (1), si ottengono delle equazioni *integro-differenziali* nelle funzioni incognite $u\,,v\,,w$. Così, mentre, nel caso classico [n. 1], le equazioni dell'equilibrio elastico sono differenziali, quando si tiene conto della eredità esse diventano integro-differenziali.

[1] Cfr., p. es., le recenti *Leçons sur les fonctions de lignes* [Paris, Gauthier-Villars, 1913, cap. VI].

Se il corpo è omogeneo ed isotropo, le (7) e (8) diventano, allora,

$$(12)\quad \begin{cases} (A-B)\dfrac{\partial\Theta(t)}{\partial x} + B\underset{2}{\Delta}u(t) + \\ \quad + \displaystyle\int_{t_0}^{t} \Big\{ [\varphi(t, t_1) - \psi(t, t_1)] \dfrac{\partial\Theta(t_1)}{\partial x} + \psi(t, t_1) \underset{2}{\Delta}u(t_1) \Big\} dt_1 = \varrho X, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

in S; mentre sul contorno σ si deve avere

$$(13)\quad \begin{cases} (A-2B)\,\Theta(t)\cos(nx) + B\,\{2\gamma_{11}\cos(nx) + \gamma_{12}\cos(ny) + \gamma_{13}\cos(nz)\} + \\ \quad + \displaystyle\int_{t_0}^{t} \Big\{ [\varphi(t, t_1) - 2\psi(t, t_1)]\,\Theta(t_1)\cos(nx) + \\ \quad + \psi(t, t_1)\,[2\gamma_{11}(t_1)\cos(nx) + \gamma_{12}(t_1)\cos(ny) + \\ \quad + \gamma_{13}(t_1)\cos(nz)] \Big\} dt_1 = L, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

intendendo che, in queste ultime, le γ_{lm} debbano sostituirsi colle (1).

3. *Nuova ipotesi delle azioni contemporanee.* — Occupiamoci ora dell'altra circostanza rilevata nel numero precedente, e relativa al carattere locale della legge di Hooke, secondo la quale *la deformazione di una molecola* (in un istante generico) *dipende unicamente dallo stato di tensione in quella molecola* (nello stesso istante); viene in tal modo escluso che alla deformazione di una particella del mezzo elastico possa contribuire lo stato generale di tensione cui trovasi sottoposto tutto il mezzo.

Se si vuole introdurre il criterio delle *azioni contemporanee*: se si vuole cioè tenere conto anche dell'influenza che tutti gli sforzi relativi a tutte le particelle del corpo elastico possono avere sulla deformazione di una di esse, converrà anche qui, trasportando il concetto di Volterra dal tempo allo spazio, sostituire alle (4) le formule seguenti:

$$(14)\qquad \gamma_{rs} = -\sum_{1}^{3}{}_{lm}\, c_{rs,lm}\,\tau_{lm} + \boldsymbol{\Gamma}_{rs}\left|\left[\,\overset{S}{\underset{S}{\tau_{11}, \ldots, \tau_{12}}}\,\right]\right|,$$

dove le $\boldsymbol{\Gamma}_{rs}$ dipendono da tutti i valori degli sforzi τ_{rs} nello spazio S occupato dal solido elastico.

Ancor qui, se si immagina di sviluppare le $\boldsymbol{\Gamma}_{rs}$ in serie analoghe a quella di Taylor, e si trascurano i termini non lineari, ci mettiamo, rispetto alle azioni contemporanee, nelle stesse condizioni lineari della legge di Hooke, e della eredità lineare di Volterra. Le (14) divengono allora (ipotesi della *contemporaneità lineare*)

$$(15)\quad \gamma_{rs}(P) = -\sum_{1}^{3}{}_{lm}\, c_{rs,lm}\,\tau_{lm}(P) - \int_S \sum_{1}^{3}{}_{lm}\, \Phi_{rs,lm}(P, Q)\,\tau_{lm}(Q)\,dS_Q.$$

I coefficienti $\Phi_{rs,lm}(P, Q)$, che rappresentano l'influenza che lo stato di tensione in Q esercita sulla deformazione in P, saranno da dirsi *coefficienti di contemporaneità*. Risolvendo le (15) rispetto a τ_{rs}, si hanno notoriamente le equazioni:

$$(16) \qquad \tau_{rs}(P) = -\sum_{1}^{3}{}_{lm}\, c'_{rs,lm}\, \gamma_{lm}(P) - \int_S \sum_{1}^{3}{}_{lm}\, \Psi_{rs,lm}(P, Q)\, \gamma_{lm}(Q)\, dS_Q ,$$

che definiscono lo stato di tensione in P mediante le deformazioni subìte da tutte le particelle del corpo S.

Sostituendo nelle (2) e (3), per τ_{rs}, le espressioni (16), e per le γ_{lm} le (1), si ottengono delle equazioni integro-differenziali nelle u, v, w.

Mi limiterò a scrivere le equazioni indefinite, nel caso della omogeneità ed isotropia del mezzo elastico:

$$(17) \qquad \left\{ \begin{aligned} &(A - B)\frac{\partial \Theta(P)}{\partial x} + B \Delta_2 u(P) + \\ &+ \int_S \left\{ [\Phi(P, Q) - \Psi(P, Q)] \frac{\partial \Theta(Q)}{\partial x} + \Psi(P, Q)\, \Delta_2 u(Q) \right\} dS_Q = \varrho X , \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \right.$$

4. *Le piu generali equazioni della elasticità lineare.* — Tenendo conto delle due ipotesi — delle azioni ereditarie [n. 2] e delle azioni contemporanee [n. 3] — si ottengono le più generali equazioni della elasticità.

Ci limiteremo ad assegnare la forma delle equazioni indefinite per un corpo omogeneo ed isotropo nell'ipotesi lineare.

In tal caso, le (10) e le (15) sono manifestamente contenute nelle formule più generali:

$$(18) \qquad \gamma_{rs}(P, t) = -\sum_{1}^{3}{}_{lm}\, c_{rs,lm}\, \tau_{lm}(P, t) - \\ - \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_S \sum_{1}^{3}{}_{lm}\, \Phi_{rs,lm}(P, Q, t, t_1)\, \tau_{lm}(Q, t_1)\, dS_Q ,$$

dove nei coefficienti $\Phi_{rs,lm}(P, Q, t, t_1)$ sono riassunte le due influenze, ereditaria e contemporanea.

Dopo ciò, le più generali equazioni dell'equilibrio di un mezzo elastico omogeneo, isotropo, nell'ipotesi lineare, sono:

$$(19)\quad \begin{cases} (A - B)\dfrac{\partial\Theta(P,t)}{\partial x} + B\underset{2}{\Delta} u(P,t) + \\ \quad + \displaystyle\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_S \Big\{ [\Phi(P,Q,t,t_1) - \Psi(P,Q,t,t_1)] \dfrac{\partial\Theta(P,t_1)}{\partial x} + \\ \qquad + \Psi(P,Q,t,t_1)\,\underset{2}{\Delta} u(Q,t_1)\Big\} \cdot dS_Q = \varrho X\,. \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{cases}$$

Mi propongo in Note successive di trattare alcuni casi particolari, quali illustrazioni istruttive delle generalità ora sviluppate.

Geografia-fisica. — *Terza Relazione della spedizione scientifica nel Karakoram orientale* (lavori compiuti dal 7 aprile al 30 agosto 1914), trasmessa al Presidente dal capo della spedizione dott. Filippo De Filippi.

Il Presidente Blaserna dà comunicazione della seguente lettera, con la quale il dott. De Filippi accompagna la Relazione qui sotto riportata:

Sugel Karaul (Turkestan Cinese), 29 agosto 1914.

Illustre Professore,

Le mando per il solito tramite la terza Relazione dei lavori compiuti dalla mia Spedizione, perchè Ella la comunichi alla Reale Accademia dei Lincei.

Il cataclisma europeo ha avuto la sua ripercussione fino in questi lontani paesi, e ci priva dell'opera e della compagnia di carissimi compagni. Per fortuna è venuto in un punto quando non ci poteva far gran danno, e finiremo ugualmente l'impresa svolgendo tutto intero il nostro programma di lavoro. Spero che i risultati già conseguiti giustifichino il largo e generoso aiuto che l'impresa ha ricevuto da ogni parte.

Mi abbia sempre coi migliori saluti per Suo

affezionatissimo
Filippo De Filippi.

Il 7 aprile, avendo terminate le osservazioni geofisiche a Leh, il comandante Alessio, il prof. Abetti, il marchese Ginori e la guida Petigax partirono coll'intiero equipaggiamento scientifico per andare a far stazione a Moré, sull'altipiano Rupshu, a circa 4700 metri di altezza. Ho detto già che questa stazione, fuori del nostro itinerario, e non compresa nel progetto di lavori della spedizione, era stata decisa per desiderio dell'Ufficio Trigonometrico dell'India, al quale interessava di veder rifatta la determinazione gravime-

trica compiutavi nel 1871 da uno dei suoi ufficiali, il cap. J. P. Basevi, con risultati molto dubbî.

La via ordinaria perviene all'altipiano della valle dell'Indo per un valico alto 5300 metri, detto Takalung La; ma la gente mandata nei giorni precedenti con una mandra di yak ad aprire il passo nella neve profonda, aveva preferito passare ad oriente del colle e raggiungere il ciglio dell'altipiano in un punto circa 200 metri più alto. La carovana vi giunse il 12 aprile, non senza difficoltà, a cagione dei pesanti strumenti che si dovevano portare a spalla d'uomo. Qui li attendeva una brutta sorpresa, completamente inaspettata. Le informazioni concordi della gente pratica dei luoghi ci avevano fatto credere che sull'altipiano vi sarebbe stata così poca neve, da bastare appena pei bisogni della cucina. Invece dinanzi ai loro occhi si estendeva fino all'orizzonte il vasto piano ondulato intieramente coperto di un alto strato uniforme di neve, traverso il quale non traspariva un sasso, nè una roccia.

Non era neppur da pensare che i portatori potessero percorrere i 40 km. che li separavano da Moré in quelle condizioni. Il far battere una traccia sarebbe stata impresa lunga e di esito incerto, per la probabilità di vedere il lavoro faticoso di giorni distrutto in poche ore da altre cadute di neve, ed avrebbe richiesto una organizzazione intieramente diversa; ma soprattutto ci avrebbe fatto correre il rischio di un ritardo nella partenza per il Karakoram. Perciò il comandante Alessio decise saggiamente, sebbene con rincrescimento, di rinunciare alla stazione di Moré, e di far ritorno a Leh.

A pochi giorni di distanza dalla comitiva Alessio, ritornava a Leh anche il prof. Dainelli, dopo quasi un mese di assenza.

Egli aveva rimontato la valle dell'Indo fino a Chumatang, ed era salito sull'altopiano Rupshu onde studiarne la geologia e le condizioni morfologiche assai interessanti per i fenomeni di escavazione glaciale, i bacini chiusi, i laghi salati, ecc.

Vi trovò condizioni invernali, molta neve, e temperature più basse di quelle sperimentate nel dicembre e nel gennaio nelle alte valli del Baltistan. Tornato nella valle dell'Indo, seguitò a risalirla fino ai confini del Tibet, poi passò nel bacino del lago Pangkong, tornando a Leh per la via di Taukse e del Chang La. In quest'ultimo tratto del viaggio, accanto alle osservazioni geologiche e morfologiche, il prof. Dainelli ebbe modo di studiare i caratteri antropologici della gente nomade Changpa nelle sue sedi invernali.

Il 29 aprile la spedizione si completava coll'arrivo del secondo gruppo dei suoi membri, il prof. O. Marinelli, geologo; il prof. C. Alessandri, meteorologo, il maggiore H. Wood e l'ing. A. J. Spranger, coi due topografi Jamna Pershad e Shib Lal dell'Ufficio Trigonometrico Indiano.

Nella prima metà di maggio, mentre si completava il trasporto delle provviste su per la valle Shyok e si facevano a Leh i preparativi per la

partenza della spedizione, i due geologi fecero una escursione nel bacino dello Zanskar, rivolta principalmente allo studio del terziario imalaiano. Anche nei dintorni di Leh essi fecero varî studî antropologici ed inoltre esaminarono un insieme di depositi morenici attestante una antica fase glaciale della regione.

In questo frattempo il tenente Antilli aveva raccolto una estesa illustrazione del Ladakl, dei suoi monasteri, dei costumi civili e religiosi, ecc., compiendo numerose escursioni in tutta la regione.

Durante la nostra permanenza a Leh vennero fatte regolarmente osservazioni meteorologiche, lanci di palloni piloti e studî di radiazione solare col pireliometro di Angström.

Finalmente, il 15 maggio, l'intiera spedizione partiva da Leh per recarsi al Karakoram, secondo l'itinerario accennato nella relazione precedente. Il quarto giorno traversavamo la catena Kilas per il passo Chang La (circa 5500 metri) sotto una nevicata, e l'indomani giungevamo a Shyok, villaggio di poche casupole, con qualche campicello coltivato. È alto 3700 metri sul mare, ed è l'ultimo luogo abitato della valle.

Quindi, per 8 giorni, risalimmo la valle dello Shyok, ampia, poco inclinata, profondamente intagliata fra la catena Sasir ed i massicci degli altipiani Chang-Cheu-Mo e Lingzi-Thang. La fusione estiva delle nevi e dei ghiacciai era appena cominciata, ed il fiume si poteva guadare facilmente, il che ci consentì di procedere quasi sempre nell'ampio letto di ghiaie della valle, risparmiando i faticosi saliscendi del sentiero, tracciato sulla costa sinistra. Tuttavia gli animali da soma non reggono alle fatiche della via, soprattutto perchè manca quasi del tutto il pascolo. Ogni giorno v'era un certo numero di cavalli e di yak esausti, che si sostituivano con animali scelti fra le carovane che incrociavamo per via, reduci dal Depsang, dove avevano portato le nostre provviste.

Il 30 maggio lasciavamo lo Shyok, e per gole profonde e così strette da costringerci a procedere per lunghi tratti nelle acque vorticose del torrente gonfio per la fusione delle nevi, giungevamo ad un luogo di tappa detto Murgo, dove la nuova via si congiunge colla antica. Di qui, in due giorni si perviene a Kisil Langur, a breve distanza dal ciglio del Depsang, dove erano state deposte tutte le nostre provviste, a ridosso di una parete di roccia, perchè fino a pochi giorni prima l'altipiano era interamente coperto di neve, e non v'era luogo dove mettere la roba a riparo.

Il 2 giugno mettevamo il nostro campo nella porzione occidentale, più alta, del Depsang, sulla riva di un ruscelletto, unico corso d'acqua perenne dell'altipiano. Questo campo, a 5300 metri di altezza, fu il quartier generale della spedizione per oltre due mesi e mezzo. Vi eravamo giunti nel momento più propizio.

Vasti tratti dell'altipiano erano ancora coperti di neve; altrove il terreno era tutto impregnato d'acqua. Pochi giorni prima non avremmo trovato

dove metter le tende all'asciutto; e d'altra parte, un breve ritardo ci avrebbe fatto incontrare l'ostacolo dei corsi d'acqua in piena nella valle Shyok e nelle strette di Murgo.

Il Depsang è una sorta di immenso terrazzo, coperto di pietre e di minuti detriti, sul quale non cresce un filo d'erba; con ampie ondulazioni, inclinate verso est e verso nord, e qua e là qualche dosso e colle arrotondato che non toglie la vista delle catene di monti circostanti, le quali sorgono sull'orlo del piano come sopra un orizzonte marino. Un grande bellissimo monte coperto di ghiacci domina tutto il quadro verso sud-ovest.

L'altipiano è attraversato dalla via carovaniera dell'Asia Centrale, segnata da una lunga fila di ossa, di scheletri, di carcasse di cavalli, asini, e cammelli, attorno alle quali si affacendano corvi.

In questo luogo di desolazione, spazzato senza tregua dal vento, il prof. Alessandri ed il marchese Ginori vissero per due mesi e mezzo, raccogliendo dati meteorologici quattro volte al giorno nel giugno e nell'agosto, ogni ora, di giorno e di notte, nel luglio facendo lanci di palloni piloti, seguiti nel loro corso con due teodoliti posti agli estremi di basi misurate di varie lunghezze, fino a 4 km., e studî di radiazione col pireliometro di Angström.

Il marchese Ginori inoltre assunse il còmpito di ricevere nel luglio e nell'agosto i segnali di tempo radiotelegrafici che venivano trasmessi due volte ogni settimana da Lahore per la regolazione dei nostri cronometri.

Il mese di giugno venne occupato nel far trasportare le provviste da Kisil Langur a Depsang, e di qua ai depositi avanzati per le carovane esplorative. In questo mentre il comandante Alessio ed il prof. Abetti compievano la stazione geofisica, ed il maggiore Wood, coll' ing. Spranger ed i due topografi, faceva il rilevamento dell'altipiano e delle valli adiacenti, molto inesattamente rappresentati sulle carte.

L'11 giugno i prof. Marinelli e Dainelli lasciavano il campo-base per compiere una escursione di circa un mese nell'alto Kara Kash e fino ai bacini chiusi dell'altipiano tibetano. Il loro itinerario passa in parte per regioni del tutto sconosciute. Essi fecero importanti constatazioni sulla morfologia di quei bacini lacustri, sulla estensione verso Oriente dei depositi provenienti dagli antichi ghiacciai del Karakoram, e specialmente sulla geologia della regione, dove venne rinvenuta una serie di terreni ricchissimi di fossili, che va dal paleozoico alla creta.

Verso la stessa epoca il dott. De Filippi, accompagnato dal maggiore Wood, dal ten. Antilli, l'ing. Spranger e la guida Petigax, fece una escursione preliminare alla fronte del ghiacciaio Remo, per scopi topografici e per studiare una via d'accesso sul ghiacciaio. Pochi giorni dopo il loro ritorno il comandante Alessio ed il prof. Abetti si recavano essi pure alla fronte del ghiacciaio coi cronometri e gli strumenti occorrenti per determinarne le coordinate geografiche.

La campagna propriamente esplorativa della spedizione cominciò il 1° luglio. Essa aveva per scopo, come è noto dal progetto originale, di accertare e determinare la posizione dello spartiacque Indo Asiatico fra il ghiacciaio Siachen ed il valico detto Karakoram. La carta di questa regione, fondata su schizzi del topografo Johnson che datano dal 1864-1866, segna ad oriente dello Siachen un gruppo di ghiacciai isolati, che non scendono oltre le loro valli d'origine a confluire nelle valli maggiori. Uno di questi ghiacciai vi è indicato col nome di Remo. Nel 1909 il dott. Longstaff, reduce dalla esplorazione dello Siachen, risalì il fiume Shyok fino alle sue origini, ed intuì pel primo l'importanza e la grandezza dei ghiacciai dai quali esso nasce. La progettata esplorazione sistematica di questa regione è dovuta al suo consiglio, ed i risultati finora conseguiti giustificano interamente le sue previsioni.

La esplorazione ed il rilevamento topografico vennero compiuti da due comitive separate. Il maggiore Wood, coll'ing. Spranger ed il topografo Shib Lal, si rivolse alla porzione di catena compresa fra il bacino del Remo ed il passo Karakoram, esplorandola nei suoi versanti meridionali e nei settentrionali; il dott. De Filippi, il comandante Alessio, il prof. Abetti ed il ten. Antilli, col topografo Jamna Pershad e la guida Petigax si recarono direttamente al ghiacciaio Remo. Ebbimo qualche difficoltà nel guadare i torrenti glaciali, per il volume e la violenza della corrente, ed una abbondante nevicata, ci immobilizzò due giorni, per modo che solo l'11 luglio fummo tutti riuniti sul ghiacciaio.

Vi rimanemmo un mese, lottando contro un ostacolo veramente inaspettato in questi paesi, il persistente pessimo tempo, che imperversò su tutta la regione per quasi tutto il luglio e parte dell'agosto. Tuttavia il ten. Antilli riuscì ad illustrare il bacino con buon numero di fotografie e di panorami. Il ghiacciaio non offre alcuna difficoltà alpinistica, e nel risalirlo, prima che il tempo si facesse decisamente cattivo, lo trovammo interamente sgombro di neve fino ai bacini superiori. La neve ci colse nei campi alti, a 5800 e 5900 metri presso il circo d'origine del ramo principale del ghiacciaio. Aspettammo undici giorni sotto la nevicata ininterrotta, fino a che le condizioni si aggravarono tanto da consigliare una rapida ritirata. Varî portatori, sebbene provvisti di lane in abbondanza, di scarpe, occhiali da neve ecc. soffrivano di congelazioni e di oftalmie, ed ogni giorno cresceva il numero degli invalidi. Il ghiacciaio era così mutato che impiegammo quasi dieci ore a discenderne un tratto che avevamo risalito tredici giorni prima in poco più di cinque.

I prof. Marinelli e Dainelli reduci dall'altipiano Ligzi Thang, visitarono dapprima la parte superiore della valle Shyok, e le fronti dei ghiacciai Aktash e Kumdan, le quali, sporgendo dalle loro valli, sbarrano lo Shyok ed hanno chiusa del tutto l'antica via carovaniera del Turkestan. Questi

ghiacciai sono oggi in condizioni presso a poco uguali a quelle osservate dal dott. Longstaff nel 1909. Quindi attraversarono tutto il bacino del Remo, uscendone per un colle verso oriente, per compiere lo studio geologico delle valli dove ha origine il fiume Yarkand, esplorate dalla comitiva Wood. Ritornarono poi al Depsang per il Karakoram Pass. Il 13 agosto la spedizione era di nuovo tutta riunita al Campo-base sull'altipiano Depsang. Malgrado la complicata organizzazione, dovuta alle varie carovane staccate, tutti i servizi e l'approviggionamento procedettero sempre con molta regolarità e senza alcun inconveniente.

È risultato dalle due esplorazioni che la catena spartiacque, la posizione e direzione delle valli, la distribuzione dei ghiacciai, sono interamente diverse dalla rappresentazione che ne danno le carte attuali. Il fiume Shyok nasce da un unico vasto bacino glaciale, al quale abbiamo serbato il nome di Remo, sebbene sia parola del tutto sconosciuta agli indigeni e priva di significazione nelle lingue locali.

Il Remo è in realtà formato da due grandi ghiacciai, uno occidentale, l'altro settentrionale, i quali si incontrano quasi ad angolo retto alla estremità delle loro valli, e confluiscono, terminando a 4900 metri di altezza con un'unica fronte, spessa un centinaio di metri, la quale occupa tutta la larghezza della valle Shyok.

Questi ghiacciati sono lunghi da 35 a 40 km., larghi da 5 ad 8; e l'area dell'intero bacino è fra 600 e 700 kmq. È certamente sorprendente la presenza di un bacino glaciale di tali dimensioni all'estremo limite della zona del Karakoram coperta di ghiacciai. A oriente del Remo infatti questi cessano bruscamente, salvo qualche piccolo campo di ghiaccio insignificante.

Entrambe le valli, occidentale e settentrionale, sono ampie, aperte, salgono con pendio dolcissimo fino ai circhi superiori. La porzione inferiore dei ghiacciai, per parecchie miglia, è intieramente coperta di piramidi, pinacoli, aghi e guglie di ghiaccio candidissimo, che a primo aspetto sembrano seracchi, ma che sono semplicemente forme prodotte della fusione, con dimensioni gigantesche. I geologi osservarono forme analoghe, anche più grandi, sui ghiacciai Aktash e Kumdan.

Il Remo occidentale proviene da un vasto anfiteatro di monti imponenti; quello settentrionale, che è il maggiore dei due, è compreso fra catene poco alte e di modesta architettura. Esso sale verso nord per circa dieci km., fino ad un circo, dove piega a nord-ovest, continuando a salire fino ad un bacino vasto come un altipiano a circa 6000 metri di altezza. Il ghiacciaio lo riempie interamente, fino agli orli, ed i monti sorgono da esso singolarmente, come isole, fra le quali il ghiaccio trabocca fuori del bacino. Uno dei colli, verso ovest, comunica collo Siachen; un altro, verso nord, è sullo spartiacque. L'imperversare del cattivo tempo e l'enorme quantità di neve recente ci tolsero ogni possibilità di poter giungere a questi due colli.

Il Remo settentrionale in corrispondenza del circo notato sopra, dove la valle cambia direzione, riceve un grande affluente, proveniente da nord-ovest, che risalimmo fino al colle spartiacque dal quale proviene. Questo affluente, presso la sua terminazione nel Remo, si biforca, e manda una larga, spessa e breve propaggine attraverso un profondo intaglio della catena (5500 metri) al di là dello spartiacque.

Questo fatto di per sè singolarissimo, acquista un interesse anche maggiore per le constatazioni fatte dal maggiore Wood. Egli infatti, per un valico ad occidente del Karakoram Pass era penetrato in un grande bacino formato da valli confluenti, e l'aveva identificato come il bacino di origine del fiume Yarkand. La ricerca delle sorgenti, l'aveva condotto direttamente a questo stesso ramo del ghiacciaio Remo, dandogli fra l'altro ottima opportunità per collegare il suo rilevamento con quello del Remo. Il laghetto nel quale Hayward, nel 1868, credette di aver trovato la sorgente del Yarkand trovasi 25-30 km. più a valle, ed ha una importanza quasi nulla nella alimentazione del fiume.

Il ghiacciaio Remo perciò dà origine ad un tempo al fiume Shyok, le cui acque si uniscono a quelle dell'Indo per finire nell'Oceano Indiano, ed al fiume Yarkand che va a perdersi nelle sabbie dell'Asia Centrale. Questo non è che un caso molto dimostrativo di una generale incertezza dello spartiacque che abbiamo osservato in tutta la regione, e che prelude alle condizioni idrografiche dei bacini chiusi od a pendìo indifferente degli altipiani tibetani.

Il fiume Yarkand, poche centinaia di metri sotto la sua origine, riceve un importante affluente proveniente da un ghiacciaio adagiato su una sella, da cui scendono in direzione opposta i due emissarî; più sotto, la valle si allarga in un ampio circo al quale scendono varî tributarî. Il maggiore Wood si spinse giù per la valle per quasi 100 km., verificando la presenza di due grossi affluenti occidentali, i quali provengono senza dubbio dai versanti settentrionali del Karakoram, e che formeranno oggetto della prossima esplorazione.

Una interruzione della via di Leh per la valle Shyok, causata da alluvioni, ci aveva privati per parecchie settimane di notizie del mondo civile. Il 16 agosto ricevemmo ad un tempo cinque corrieri europei e, dall'India, la drammatica notizia della conflagrazione scoppiata in Europa due settimane prima. Il laconico telegramma diceva che Italia ed Inghilterra erano neutrali. Tuttavia il comandante Alessio ed il tenente Antilli ritennero loro dovere di rimpatriare subito. A loro si unì il prof. Alessandri, ufficiale di complemento, che aveva ad ogni modo esaurito il suo còmpito nella spedizione. L'indomani i tre nostri compagni riprendevano la via di Leh e di Srinagar per imbarcarsi a Bombay.

La loro partenza è una grave perdita per la spedizione; tuttavia speriamo di condurre a termine i lavori progettati colle forze rimaste. Il mag-

giore Wood sostituisce il comandante Alessio come comandante in secondo della Spedizione.

Il 19 agosto arrivò a Depsang una carovana di una sessantina di cammelli e di cinquanta cavalli che avevo mandato a reclutare fra i Kirghisi di Shahidula e di Suget, e l'indomani lasciavamo definitivamente il nostro campo-base ed il territorio dello Stato del Kashmir per traversare le catene che lo dividono dal Turchestan orientale.

Il 21, valicato il Passo Karakoram (5600 metri), la carovana si divideva in due. L'ing. Spranger, colla guida Petigax ed i topografi indiani, si recava nella valle Yarkand, portando seco la maggior parte delle provviste. Il resto della spedizione col bagaglio scientifico traversava il passo Suget (5370 m.). e si accampava nel piccolo forte cinese costrutto ai piedi del passo, nella valle del Kara Kash (3950 m.). È un luogo deserto, come tutto il territorio percorso, da Shyok in poi; e vi sta solo un funzionario chinese, il bey Kirghiso e pochi dipendenti. Le carovane non vi si fermano perchè non vi è pascolo per gli animali.

Il 26 i prof. Marinelli e Dainelli si avviarono per Yarkand e Kashgar, coll'intenzione di continuare i loro studî sulla via percorsa, e di tornare in Italia pel Turkestan Russo, il Caucaso ed il Mar Nero.

Qui a Suget venne subito impiantata la stazione geofisica. Avevamo poca speranza di ricevere i segnali radiotelegrafici di tempo trasmessi da Lahore a cagione della distanza considerevole e delle tante catene di monti interposti. Invece questi sono percepiti perfettamente ogni sera. Le osservazioni gravimetriche si sono fatte in buone condizioni, e ora si pon mano a quelle magnetiche, ed alla topografia del luogo.

Tutte queste mansioni sono ora affidate al prof. Abetti, che è coadiuvato efficacemente dal marchese Ginori e dal maggiore Wood.

Il 4 settembre partiremo da Suget e pel Kirghiz Dawan entreremo nella valle Yarkand. Qui il maggiore Wood risalirà la valle per ricongiungersi a Kufelang coll'ing. Spranger e finire l'esplorazione dell'alto bacino del fiume. Il dott. De Filippi, il prof. Abetti ed il marchese Ginori seguiranno la valle in basso fino alla catena Aghil ed attraverseranno quest'ultima per esplorare la valle Oprang.

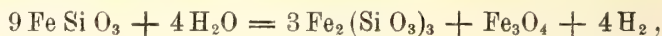
Verso la fine di ottobre la spedizione si troverà di nuovo riunita nella città di Yarkand, per l'esecuzione delle rimanenti stazioni geofisiche progettate.

Il Socio Millosevich mette in luce con brevi accenni i meriti scientifici della spedizione De Filippi, la quale è giudicata all'estero come una delle più notevoli esplorazioni di carattere intensivo e con programma strettamente scientifico in campi svariati e in terreno vergine. Oggidì cinque membri della spedizione sono già ritornati in Italia e il resto è in viaggio di ritorno. In questi giorni si ebbero notizie del felice arrivo a Taschkent del comandante De Filippi e dei suoi compagni Abetti, Ginori, Spranger e Petigax.

Vulcanologia. — *Ricerche sulle esalazioni dell'Etna* (1). Nota II di G. PONTE, presentata dal Corrisp. GIOV. DI-STEFANO (2).

Le importanti considerazioni del Brun sulla anidrità delle esalazioni vulcaniche primarie sono state accolte favorevolmente dalla maggior parte degli studiosi, tanto più che ricerche fisico-chimiche, fatte su una serie di minerali, ne hanno già dato per via indiretta una conferma.

La induzione del Gautier, che silicati ferrosi come l'olivina, l'augite e l'orneblenda, si ossiderebbero formando magnetite secondo la formola

$$9\,Fe\,Si\,O_3 + 4\,H_2O = 3\,Fe_2(Si\,O_3)_3 + Fe_3O_4 + 4\,H_2\,,$$

non può invocarsi in sostegno dell'ipotesi della presenza di considerevole quantità di vapor d'acqua disciolto nel magma. Vero è che il fenomeno della opacitizzazione dell'orneblenda è frequentissimo nelle rocce basaltiche e sembra avvenga in un periodo della cristallizzazione della roccia in cui questo minerale nel magma non ha ancora acquistato una certa stabilità, tanto che ne è ridisciolto per la formazione di augite; ma è ancora in discussione (3) se tale instabilità avvenga per un processo chimico o fisico. Il Preuner (4) ha dimostrato sperimentalmente che i composti ferrosi non sono facilmente ossidati dall'acqua ad elevata temperatura; quindi non è il caso di immaginare delle reazioni, che ancora non hanno avuto alcun riscontro, quando indagini più immediate portano a conclusioni contrarie.

E. Suess (5), ribadendo la « teoria delle emanazioni » dello Tschermak (6), sostenne che il vapor d'acqua riscontrato nei vulcani si formi nelle alte regioni del camino eruttivo appena l'idrogeno, che accompagna le altre esalazioni del magma, si combina con l'ossigeno dell'aria, e venne alla conclusione che « la quantità di acque freatiche (vadose Wasser) tendono ad « aumentare con il sopraggiungere continuo di acque di nuova formazione « (juvenile Wasser).

L'illustre geologo sostenne ancora che il vapor d'acqua esalante dai vulcani non è tutto proveniente dall'ossigeno assorbito dalla combustione

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia e vulcanologia di Catania.

(2) Pervenuta all'Accademia il 9 ottobre 1914.

(3) Fr. Becke, T. M. P. M. 16, 1897, pag. 327.

(4) G. Preuner, *Das Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff u. Wasserdampf.* Zeitschr. f. phys. Chemie, *47*, 1904, pag. 385.

(5) E. Suess, *Ueber heisse Quellen*; *Verhandlungen der gesellschaft deutscher Naturforscher u. Aerzte.* Leipzig, 1902.

(6) Tschermark, *Ueber den Vulkanismus als kosmische Erscheinung*, Sitzungsber. d. k. k. Akademie d. Wissenschaften, Wien, 75 Bd., I Abt. 1877.

dell'idrogeno, ma una buona parte proviene dalle acque freatiche che arrivano alla isogeoterma di evaporazione. Così anche il Suess ammetteva che una gran parte del vapor d'acqua esalante dai vulcani sia dovuto ad un fenomeno epigenetico; e se egli non ha parlato di anidrità del magma, d'altro canto lo ha implicitamente ammesso dicendo che l'acqua si forma per la combustione dell'idrogeno, esalazione primaria del magma, in contatto con l'ossigeno dell'aria.

Il Brun ha trovato nella teoria dello Tschermak e del Suess la via per venire direttamente alla anidrità del magma. In contrapposizione alla teoria del Brun si troverebbero le osservazioni recenti fatte dal Day, e dal Shepherd al Kilauea [1]. Questi autori, considerando dapprima il problema dal punto di vista teorico, non sono rimasti convinti degli argomenti portati dal Brun in sostegno della sua teoria. Le misure igrometriche del Brun, dicono essi, dovettero esser fatte in una atmosfera non satura per ottenere vicino alla nuvola vulcanica una quantità minima d'umidità uguale a quella dell'aria; ed inoltre la temperatura dei gas al momento dell'emissione non era lontana dai 1200°. Quest'ultimo punto ha fatto pensare, più che altro, come mai l'ossido di carbonio e l'idrogeno riscontrati fra i gas vulcanici [2] possano rimanere inerti a 1200° senza subire una immediata trasformazione, la quale dovrebbe incominciare nella colonna lavica ascendente quando la pressione diminuisce, e seguirsi fino al momento dello sprigionamento dei gas dalla soluzione viscosa.

Guidati da tali preconcetti, il Day e il Shepherd si sono azzardati ad avvicinarsi al fondo del cratere e a raccogliere direttamente i gas esalanti dalla lava liquida fuori del contatto con l'aria. Una fontana di lava elevantesi su uno dei bordi del lago di lava si era trasformata, per consolidazione successiva, in una specie di cupola. Dalle strette fessure che attraversavano le pareti della lava consolidata si potevano vedere durante la notte brillare delle fiamme bluastre, le quali indicavano: 1°) che esisteva un eccesso di pressione nell'interno della cupola; 2°) che i gas sfuggenti dalla lava liquida venivano in contatto coll'aria per la prima volta all'uscita dalla cupola.

In un momento favorevole venne inserito un tubo metallico in una delle fessure dietro le fiamme; questo tubo era rilegato, per mezzo di un altro di circa 7 m., ad una batteria di 20 tubi collettori, ciascuno della capacità di mezzo litro, ed in fine ad una pompa a pistone della capacità di litri 2,5 per colpo. Il calore enorme, che scottava i piedi, potè, appena permettere ai due vulcanologi di estrarre soltanto per 15 minuti i gas esa-

(1) Day et Shepherd, *L'eau et les gaz magmatiques*, Compt. rend., 157, an. 1913, pp. 658-961.

(2) A. Gauthier, Comptes rendus, tom. 132, 1901, pag. 58; R. T. Chamberlin, *The gases in Rocks* (Publications of the Carnegie Institution of Washington, n. 106, 1908.

lanti dalla cupola. Analizzato il contenuto dei tubi, della capacità complessiva di 10 litri, fu riscontrata la presenza di 300 cm³ di H_2O, la quale teneva dei sali in soluzione. Eccone i risultati:

	Tubo n. 1	T. 2	T. 3	T. 8	T. 11	T. 17
CO_2	23.8	58.0	39.8	62.3	59.2	73.9
CO	5.6	3.9	5.5	3.5	4.6	4.0
H_2	7.2	6.7	?	7.5	7.0	10.2
N_2	63.3	29.8	?	13.8	29·2	11.8
SO_2	in soluz.	1.5	51.6	12.8	in soluz.	in soluz.
Gas rari . . .	—	—	—	—	—	—
Idrocarburi . .	—	—	—	—	—	—

Il tubo n. 3, da quanto affermano gli autori, conteneva 50 cm³ d'acqua resa lattiginosa dallo zolfo libero; questa, filtrata, non diede, con il nitrato di argento acido, alcuna traccia di cloro, mentre i tubi nn. 1 e 2 ne contenevano una quantità considerevole; ciò non pertanto, tenendo presente che 1000 furono i litri di gas che passarono in 15 minuti per i tubi collettori della capacità complessiva di 10 litri, il tenore in cloro risultò inferiore a 0,02 %. Queste ricerche hanno confermato le induzioni fatte *a priori* ed hanno portato il Day ed il Shepherd alle seguenti conclusioni:

« 1°) Ad una temperatura superiore a 1000° i gas riscontrati nelle esa « lazioni non possono coesistere in equilibrio, ma entrano in reazione già nel « magma lavico ascendente. Di più le reazioni ($H_2 + SO_2$, $H_2 + CO$), che « avvengono, sviluppano una quantità di calore sufficiente a cambiare note- « volmente la temperatura della massa fusa. Questa attività chimica dovrà « raggiungere il suo massimo alla superficie al momento dello sprigionamento « nell'atmosfera, e le proporzioni dei gas reagenti debbono variare in ogni « bolla rompentesi sulla lava liquida; ciò è chiaramente dimostrato dalle « variazioni nelle proporzioni relative dei diversi gas contenuti in ciascuno « dei tubi che noi abbiamo studiato.

« 2°) Le esalazioni contengono incontestabilmente dell'acqua della quale « si son raccolti 300 cm³ condensati nei tubi collettori ».

Siccome questi risultati e queste conclusioni sono in perfetta opposizione con la teoria del Brun, è necessario di considerarli nel giusto loro significato.

La grandezza delle bolle gassose nella lava è direttamente proporzionale alla viscosità di essa; se la lava è poco viscosa, cioè molto fluida, allora le bolle sono piccolissime. Quando le bolle di lava sono molto grandi, ciò significa che la temperatura della lava si è abbassata. Così le grosse bolle che si sprigionavano dalla cupola del Halemaumau durante le esperienze del Day dimostrano inveve che la lava era poco fluida, e quindi la sua temperatura era relativamente bassa. Le fiamme bluastre viste brillare fra le pareti

della lava consolidata sono state viste anche sul fronte delle colate laviche dell'Etna, nei blocchi che si staccavano dalla massa di lava frammentaria, e tali blocchi non avevano nell'interno una bolla che contenesse dei gas. Il Day ed il Shepherd affermano che al primo colpo di stantuffo l'acqua incominciò a condensarsi nei tubi di vetro in quantità considerevole, e che l'azoto raccolto nei 20 tubi, della capacità complessiva di 10 litri, non contenendo dell'argo, gas presente nell'aria, non lasciava dubbio che il vapor d'aqua provenisse dal magma, cioè appartenesse alle esalazioni vulcaniche primarie. Ma se i detti vulcanologi già affermano che le proporzioni dei gas esalanti variavano in ogni bolla rompentesi sulla lava liquida, non è improbabile che durante i primi e rapidi colpi di stantuffo (26 colpi al minuto primo, che significano il passaggio di 66 litri di gas per i 20 tubi della capacità complessiva di 10 litri) la pressione dei gas esalanti dalla cupola sia variata; e durante una depressione, avvenuta nella medesima, sia penetrata nei tubi alquanta aria, il cui ossigeno, combinandosi con i gas combustibili, abbia prodotto quella considerevole quantità d'acqua riscontrata. Nell'ultimo momento poi, o perchè si rallentò il movimento della pompa, o perchè giusto il gas veniva fuori dalla bolla con eccessiva pressione, nei tubi si raccolsero soli gas primarii esenti da qualsiasi traccia di argon.

Il Day ed il Shepherd dovrebbero ripetere l'esperienza avendo cura di far penetrare i gas nei tubi lentamente e stando accorti che in una eventuale interruzione delle esalazioni non vi sia la possibilità di raccogliere anche i gas dell'aria i quali, come si è visto, agiscono variamente, a seconda della temperatura della lava.

Finchè non si arriverà a poter raccogliere, fuori del contatto dell'aria, con un mezzo sicuro ed inconfutabile, i gas esalanti dal magma eruttivo, rimarrà discutibile la teoria del Brun. Certo, sinora, i fenomeni osservati e le esperienze fatte sono una bella prova in favore della teoria della anidrità del magma; ma occorrono ulteriori osservazioni fatte con oculatezza durante le eruzioni dei vulcani.

Il Wolff (¹) ha voluto affermare che in contraddizione alla legge del Brun si trovano le osservazioni fatte dal Fouqué (²) durante l'eruzione etnea del 1865, dalle quali risulta che le numerose fumarole alla più alta temperatura contengono vapor d'acqua. Ciò non è esatto perchè, il Fouqué, nella lettera che scrisse al Deville da Giarre il 10 marzo 1865, così si esprime parlando delle fumarole: « Vous les avez divisées en fumerolles sèches, « fumerolles acides, fumerolles alcalines et fumerolles carboniques.

« Les premières sont caractérisées par la présence du chlorure de so- « dium, *et par l'absence de la vapeur d'eau* et des vapeurs acides ou alca-

(¹) F. von Wolff, *Der Vulkanismus*, I Band, 1914, pag. 567.

(²) Fouqué, *Sur l'éruption de l'Etna, du 31 janvier 1865*. Comptes rendus, tome 60, 1865, pp. 551 e 552.

« lines. Elles correspondent au *maximum* d'intensité volcanique. On le ren-
« contre sur la lave encore incandescente. La seconde espèce de fumerolles
« se reconnaît à l'acidité des vapeurs émises, et formées d'acide sulfureux,
« d'acide chlorydrique, de chlorures de fer, avec accompagnement d'une
« grande quantité de vapeur d'eau. Les fumerolles de la troisième espèce
« sont alcalines, et renferment les chlorhydrate et carbonate d'ammoniaque.
« Enfin, les dernières contiennent principalement l'acide sulphydrique,
« l'acide carbonique et même le gaz des marais ».

Piuttosto, in tale osservazione del Fouqué, si trova implicitamente la conferma della anidrità nelle esalazioni magmatiche. La presenza del vapor d'acqua nelle altre fumarole meno calde è poi una conferma della seconda legge del Deville, che il Brun ha così espresso: « la constatazione della temperatura è sufficiente a caratterizzare lo stato di un vulcano ». Su questo ordine di idee il Fouqué così continua nella sua lettera: « Non seulement, « quand on s'éloigne du centre d'éruption, on rencontre les fumerolles dans « l'ordre précédemment indiqué, — ce que j'ai constaté par de nombreuses « analyses faites sur place, — mais encore sur une même coulée de lave « j'ai eu le bonheur de pouvoir montrer à M. Silvestri, qui me faisait « l'honneur de m'accompagner, au centre de la coulée, des fumerolles sèches, « plus près du bord, des fumerolles acides, et, tout à fait au bord, des « fumerolles alcalines. *Dans toutes ces fumerolles, quelles qu'elles soient,* « *l'air atmosphérique qui accompagne les vapeurs est toujours dépouillé* « *d'une partie de son oxygène*; il n'en contient plus généralement que 18 « à 19 pour 100, et dans certaines fumerolles alcalines la proportion d'oxy- « gène peut encore s'abaisser au-dessous de ce chiffre ».

Ai risultati analitici dei gas esalanti dall' Etna, esposti nella Nota I, i quali sono così evidenti da non lasciare alcun dubbio sulla anidrità dei gas primarii del magma e sull' influenza dell'ossigeno dell'aria, si aggiunge una serie di ricerche, fatte per studiare più particolarmente questa influenza dell'aria atmosferica sulla lava, che hanno permesso di ricavare i seguenti risultati: Alcune fumarole delle eruzioni etnee del 1910 e 1911, la cui temperatura oscillava dai 350 ai 720°, rimasero attive per molti mesi nella parte centrale delle colate, e più precisamente ove, per la debole pendenza del suolo, maggior quantità di lava si era accumulata. In seguito, ad ogni precipitazione meteorica, che avveniva sulla lava, queste fumarole esalavano abbondante vapor d'acqua, mentre durante il tempo asciutto erano secche. I gas raccolti, durante il periodo in cui le fumarole erano secche, introducendo tubi a vuoto a profondità ove la corrente era più forte, analizzati, hanno dato i seguenti risultati:

N_2	80,56 p. c.
O_2	17,84
H_2O	0,43
CO_2	0,21
Gas rari	0,96

L'aria ambiente ha dato:

N_2	77,75 p. c.
O_2	20,68
H_2O	0,61
CO_2	0,05
Gas rari	0,91

Queste analisi mostrano in modo evidente che i gas esalanti da queste fumarole sono gli stessi gas dell'aria che, passando per la lava rovente, perdono l'ossigeno trattenuto dagli elementi ossidabili della lava stessa.

Mauzelius [1] ha riscontrato che i minerali, i quali contengono FeO, polverizzati in presenza dell'aria, subiscono una sensibile ossidazione, e sono stati fatti varî esperimenti per evitare l'ossidazione dei minerali durante la polverizzazione; Hillebrand [2] ha trovato che il basalto polverizzato nell'aria per 30 minuti, e dell'altro polverizzato sotto l'alcool per lo stesso tempo, dànno una differenza da 5 a 12 centigrammi nella percentuale del FeO, e la differenza è tanto maggiore, quanto più dura la polverizzazione.

Dalle ricerche fatte sulla lava etnea del 1911 [3] è risultato che non è soltanto la prolungata polverizzazione che ha influenza sul contenuto in FeO, ma anche la durata del riscaldamento in contatto con l'aria. Difatti, la lava molto porosa e superficiale diede, dietro l'analisi, una considerevole diminuizione nel contenuto di FeO rispetto alla lava compatta; e le fumaruole calde, esalanti solo vapor d'acqua con reazione neutra, avevano tutt'intorno uno strato rossastro d'ossido di ferro, il quale dimostrava che il vapor d'acqua, in presenza dell'aria, agisce, sulla lava rovente, come energico ossidante.

I risultati di alcune esperienze fatte in laboratorio ne dànno una più completa conferma.

Una determinata quantità di aria, della quale si conosceva esattamente la percentuale di ossigeno, era fatta passare in corrente continua, mediante l'apparecchio del prof. N. Pollie [4], in un tubo di vetro duro scaldato al rosso e contenente una quantità pesata di lava dell'Etna del 1910, ridotta in granuli. Un manometro ad aria libera segnava colle sue variazioni di livello la quantità di ossigeno che veniva assorbito dalla lava rovente. Due grammi di lava contenente il 6,50 °/₀ di FeO avevano in 11 ore

[1] R. Mauzelius, Sveriges Geol. Undersöking, Arsbok, I, n. 3, 1907.

[2] W. F. Hillebrand, *Analyse d. Silikat- u. Karbonatgesteine,* Deut. Aus. Leipzig, 1910, pag. 160.

[3] G. Ponte, *Studî sull'eruzione etnea del 1910,* Atti R. Accad. Lincei, vol. VIII, ser. 5ª, 1910, pag. 23.

[4] J. Chem. Soc., 1889, pag. 110.

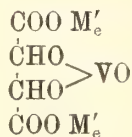
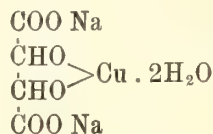
assorbito il 4,4 % dell'aria contenuta nel tubo, cioè cm^3 22 di ossigeno. Dopo tali esperienze la lava, analizzata, più non conteneva tracce di FeO.

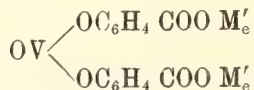
Ripetuta l'esperienza con solo ossigeno, la stessa percentuale di gas venne assorbita in circa 2 ore. A temperatura più bassa l'assorbimento fu notevolmente più lento. Resta quindi provato che la lava è tanto più ossidabile in presenza dell'ossigeno dell'aria, quanto più elevata è la sua temperatura, e che i fenomeni vulcanici determinano una notevole sottrazione di ossigeno dall'aria, sia per la combustione di alcuni gas magmatici, sia per l'ossidazione lenta della lava: nel primo caso si ha produzione di vapor d'acqua; nel secondo, sottrazione dell'umidità atmosferica, poichè gli elementi ossidati tendono ad idratarsi.

Chimica. — *Vanadilsalicilati* [1]. Nota di G. A. Barbieri, presentata dal Socio G. Ciamician [2].

In una Nota recente [3] ho descritto alcuni vanadiltartrati aventi la formula generale

$$\begin{array}{l} COO\,M'_e \\ CHO \\ CHO \\ COO\,M'_e \end{array} \quad \text{(i due CHO)} > VO$$

analoghi al cupritartrato di sodio

$$\begin{array}{l} COO\,Na \\ CHO \\ CHO \\ COO\,Na \end{array} \quad \text{(i due CHO)} > Cu \,.\, 2H_2O$$

descritto da Bullnheimer e Seitz [4].

Siccome è noto che il rame bivalente può sostituire, oltre che l'idrogeno di ossidrili alcoolici, anche quello di ossidrili fenolici, mi è parso interessante di ricercare se tale proprietà fosse comune anche al radicale vanadile, e sono stato condotto a preparare una nuova serie di composti del vanadio, i vanadilsalicilati, che hanno la formula generale

$$OV \begin{cases} OC_6H_4\,COO\,M'_e \\ OC_6H_4\,COO\,M'_e \end{cases}$$

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale dell'Università di Ferrara.

(2) Pervenuta all'Accademia il 17 ottobre 1914.

(3) Rendic. Accad. Lincei (1914), II_{47}.

(4) Ber., 33_{817} (1900).

e che sono analoghi ai cuprisalicilati descritti da Piria ([1]) e studiati da Ley ed Erler ([2]) e ai palladosalicilati da me descritti in un'altra Nota ([3]).

Mentre i sali comuni di vanadile sono verdi o turchini, e i vanadiltartrati sono violetti, i vanadilsalicilati allo stato solido sono bianchi o giallognoli, e in soluzione sono verdi.

Dalle soluzioni acquose dei vanadilsalicilati alcalini, per aggiunta di sali solubili di calcio, bario, tallio, etilendiammina, precipitano i corrispondenti vanadilsalicilati, poco solubili, sotto forma di polveri biancastre cristalline.

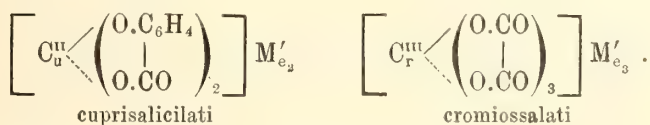
Il sale di tallio è anidro: ciò prova che l'acqua contenuta negli altri sali non è di costituzione. Il sale di argento non potè venir preparato perchè il radicale VO agisce come riducente sul nitrato di argento, separando argento metallico.

I vanadilsalicilati, come i cupri- e i pallado-salicilati, sono composti abbastanza stabili: possono venir ricristallizzati dall'acqua, e non vengono decomposti dagli alcali deboli.

La loro stabilità appare tanto più notevole quando si pensi alla facilità colla quale i sali di rame, di palladio e di vanadile, anche ad acidi forti, subiscono in soluzione l'idrolisi.

Probabilmente la stabilità dei salicilati complessi dipende dalla stessa causa alla quale è dovuta la stabilità dei tartrati complessi ([4]). A mio parere, nei salicilati complessi sono da ammettere legami per valenze secondarie tra il metallo (o il radicale), che sostituisce l'idrogeno fenolico, e i carbossili. Ciò ammesso, i salicilati complessi entrano a far parte della grande categoria dei sali interni, e la loro costituzione viene espressa da una formula analoga a quella attribuita da Werner ([5]) ai cromiossalati, nei quali pure si ammettono legami per valenza secondaria tra l'atomo metallico centrale e i carbossili.

$$\left[Cu^{II} \left(\begin{matrix} O.C_6H_4 \\ | \\ O.CO \end{matrix} \right)_2 \right] M'_{e_2} \qquad \left[Cr^{III} \left(\begin{matrix} O.CO \\ | \\ O.CO \end{matrix} \right)_3 \right] M'_{e_3} .$$

cuprisalicilati — cromiossalati

Io ho constatato che gli acidi meta- e para-ossibenzoico non formano nè col rame, nè col palladio, nè col vanadile, composti complessi Questo fatto sta in accordo coll'ipotesi che i salicilati complessi siano sali interni. Cogli acidi meta- e para-ossibenzoico, in causa della lontananza del carbos-

([1]) Ann. Chem. und Pharm., 93_{262} (1855).

([2]) Z. f. anorg. Chem. 56_{404} (1908).

([3]) Rend. Accad. Lincei, I_{880} (1914).

([4]) G. A. Barbieri, Rend. Accad. Lincei, II_{50} (1914).

([5]) Neuere Anschauungen anorg. Chem. III ediz. $(1913)_{189}$.

sile dall'ossidrile, è più difficile che si stabiliscano dei legami per valenza secondaria tra il metallo legato all'ossigeno degli ossidrili e i carbossili.

Per i sali interni degli amminoacidi è noto un comportamento analogo. Per es., i sali di rame e di nickel degli α-amminoacidi presentano caratteri anormali nel colore e nella dissociazione elettrolitica, e in essi si ammettono legami secondarii tra il metallo e i gruppi NH_2, mentre i β- e i γ-amminoacidi che hanno l' NH_2 più lontano dal carbossile dànno sali di rame e di nickel normali (1).

Parte sperimentale.

Vanadilsalicilato di ammonio.

$$OV<\begin{matrix} O\,C_6H_4\,COO\,NH_4 \\ O\,C_6H_4\,COO\,NH_4 \end{matrix} \cdot 3\,H_2O\,.$$

Gr. 5 di metavanadato di ammonio vennero sciolti in 50 cc. di acido solforico al 20 %; nella soluzione si fece passare una corrente di anidride solforosa per ridurre il vanadio pentavalente a vanadio tetravalente; si eliminò l'eccesso di SO_2 coll'ebullizione, e si neutralizzò con ammoniaca quasi tutto l'acido libero. Il liquido turchino così ottenuto venne addizionato ad una soluzione bollente di 25 gr. di salicilato di ammonio in 100 cc. di acqua, e si aggiunse ammoniaca fino a reazione nettamente alcalina. Per raffreddamento, il liquido, che a caldo era verde-oliva, si rapprese in una melma cristallina biancastra, costituita da aghi microscopici che vennero separati alla pompa e lavati con acqua fredda e poi con alcool.

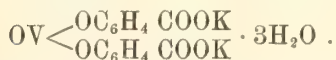
L'analisi di questo composto venne eseguita coi metodi descritti per i vanadiltartrati, e diede i seguenti risultati:

	Calcolato per $OV(OC_6H_4\,COONH_4)_2 . 3H_2O$	Trovato
V	11,88	11,65 - 11,84
C	39,14	39,23
H	5,17	5,29
N	6,52	6,41 - 6,59

Il vanadilsalicilato di ammonio è poco solubile in acqua a freddo: è più solubile a caldo. Le sue soluzioni sono verdi. Dalle soluzioni concentrate e calde cristallizza per raffreddamento. I sali di ammonio fan diminuire la sua solubilità. Non viene decomposto dall'ammoniaca e dai carbonati alcalini. La potassa e la soda caustica in eccesso lo trasformano nei rispettivi vanaditi.

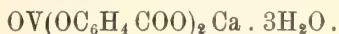
(1) A. Callegari, Gazz. chim., 36, II_{63} (1906); L. Tschugaeff, ed E. Serbin, Compt. rend., 151_{1361} (1910).

Vanadilsalicilato di potassio.

$$OV{<}^{OC_6H_4\,COOK}_{OC_6H_4\,COOK} \cdot 3H_2O\,.$$

Gr. 5 di metavanadato di ammonio vennero calcinati fino ad eliminazione completa dell'ammoniaca. L'anidride vanadica residua venne sciolta in acido cloridrico, ridotta con SO_2, e la soluzione turchina, previa ebullizione per scacciare l'anidride solforosa e neutralizzazione dell'acido libero con carbonato potassico, venne aggiunta alla soluzione bollente di 20 gr. di acido salicilico e 15 gr. di carbonato potassico in 150 cc. d'acqua. Per raffreddamento, il liquido si rapprese in una melma cristallina giallastra, costituita da aghetti microscopici.

	Calcolato per $OV(OC_6H_4\,COOK)_2 . 3H_2O$	Trovato
V	10,96	10,72
K	16,81	17,10

Vanadilsalicilato di calcio.

$$OV(OC_6H_4\,COO)_2\,Ca\,.\,3H_2O\,.$$

Precipitato biancastro cristallino. Si ottiene per doppio scambio tra il sale di ammonio e cloruro di calcio.

	Calcolato	Trovato
C	9,25	9,50
V	11,78	11,60

Vanadilsalicilato di tallio.

$$OV(OC_6H_4\,COO\,Tl)_2\,.$$

Una soluzione calda di vanadilsalicilato di ammonio, trattata con acetato di tallio, dà un precipitato bianco polveroso. Il prodotto sottoposto all'analisi era stato tenuto in stufa a 100° fino a peso costante.

	Calcolato	Trovato
V	6,83	6,64
Tl	54,62	54,39

Chimica. — *Sulle basi che si formano per alchilazione dei pirroli* (¹). Nota di G. Plancher e Bruno Tanzi, presentata dal Socio G. Ciamician (²).

G. Plancher e C. Ravenna (³), già da tempo, hanno ripreso lo studio delle basi che si formano per azione degli ioduri alcoolici sui pirroli, ottenute per la prima volta da Ciamician e Anderlini (⁴), ed hanno espresso l'avviso che si possano formulare analogamente a quelle degli indoli: siano cioè pirrolenine o metilenpirroline. In seguito, G. Plancher e T. Zambonini (⁵) hanno dimostrato che per azione dello ioduro di metile sullo ioduro di tetrametilpirrilmagnesio, si forma una delle basi che si ottengono dal tetrametilpirrolo e ioduro di metile in presenza di carbonato potassico. Dimostrarono, cioè, che la reazione degli ioduri alcoolici sui composti organomagnesiaci dei pirroli conduce alle stesse basi di Ciamician e Anderlini, ma che la reazione in tal caso può essere arrestata al primo grado di metilazione, sicchè la base che si ottiene in modo quasi unico ha solo un CH_2 in più del tetrametilpirrolo.

Invero, B. Oddo e R. Mameli (⁶), poco tempo prima, hanno supposto che dal bromuro di magnesilpirrolo con ioduro di metile si formasse una delle diidropiridine; ma dalle piccole quantità di prodotto basico non hanno potuto separare alcun composto puro.

G. Plancher e T. Zambonini (⁷), studiando i prodotti dell'azione del cloroformio sul tetrametilpirrolo, credettero di fornire nuovo appoggio alle formule pirroleniniche di queste basi, perfettamente analoghe a quelle già studiate nella serie dell'indolo (⁸).

Tutte le proprietà delle nuove basi hanno stretta analogia con quelle delle indolenine; tuttavia non si è ancora giunti ad una prova diretta ed

(¹) Pervenuta all'Accademia il 28 ottobre 1914

(²) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Parma.

(³) Questi Rendiconti (1913), vol. XXII, 2° sem., pag. 703.

(⁴) Gazz. chim. it., *18*, 557 (1888); *19*, 102 (1889). Ber., *21*, 2855; *22*, 656.

(⁵) Questi Rendiconti (1913), vol. XXII, 2° sem., pag. 708.

(⁶) Gazz. chim. it., *43*, 504.

(⁷) Questi Rendiconti (1913), vol. XXII, 2° sem., pag. 712.

(⁸) G. Plancher, Lieben's Festschrift, pp. 628 e seg.; Ciamician e Dennstedt, Gazz. chim. it., *11*, 390; *12*, 221; Ciamician e Silber, ibid., *15*, 186 e *17*, 111; C. U. Zanetti, ibid., *23*, 294; Plancher, ibid., *30*, 508; Plancher e Testoni, questi Rendiconti, *10*, (1), 304; Plancher e Carrasco, ibid., *13*, (1), 573; *13*, (1), 632; *14*, (1), 62; *14*, (1), 704; Plancher, e Carrasco, ibid., *14*, (1), 163.

immediata per assegnare una formula a nucleo pentaatomico a questi alcaloidi. Speriamo di potervi riuscire ben presto.

Intanto abbiamo esteso ad altri svariati pirroli il metodo di alchilazione a mezzo dei sali di pirrilmagnesio sopra tutto per vedere come procedeva la formazione dei prodotti basici. Le regolarità osservate sono esposte più avanti.

K. Hess e F. Wissing (¹), cinque mesi dopo Plancher e Zambonini, pur citandone il lavoro, credono di aver scoperto, per l'azione dello ioduro di etile sul bromuro di 2-3-5-trimetilpirrilmagnesio, la formazione di una base $C_8H_{13}N$ alla quale seguitano ad assegnare la formula di trimetildiidropiridina. Avendo anche noi operato questa reazione, possiamo subito dire che la base ha invece la formula $C_9H_{15}N$ ed ha proprietà perfettamente simili a quelle di analoga provenienza che abbiamo già descritto, e a quelle che descriveremo in questa Nota.

Abbiamo pure constatato che dal prodotto della reazione di B. Oddo e R. Mameli (²) sul pirrolo, si può separare una base $C_7H_{11}N$, pur essa analoga alle sopra dette.

Azione dello ioduro di isopropile sullo ioduro di 2-5-dimetilpirrilmagnesio. — Il composto pirrilmagnesiaco fu preparato in soluzione eterea nel solido modo (³), da gr. 4,35 di magnesio, 29 gr. di ioduro di metile, e gr. 17 di 2-5-dimetilpirrolo. Evaporato l'etere, si aggiunsero gr. 35 di ioduro di isopropile, senza osservare sviluppo gassoso, e si bollì a ricadere per 18 ore.

Dalla soluzione acquosa acida del prodotto, l'etere estrae una parte pirrolica che venne frazionata a 16 mm.; passarono una prima frazione di gr. 3 fra 90-103°, e una seconda di gr. 4 fra 103-118°, che entrambe solidificano in parte. Rifrazionata in corrente di idrogeno alla pressione atmosferica, si separa una frazione bollente a 216-217°, che solidifica e che ha la composizione $C_9H_{15}N$.

Calcolato per $C_9H_{15}N$ %	C 78,76	H 11,03
Trovato "	" 78,79	" 11.67

È il 2-5-dimetil-3-isopropilpirrolo che abbiamo differenziato dal 2-5-dimetil-N-isopropilpirrolo, da noi preparato nel seguente modo:

Condensando l'etere diacetosuccinico con isopropilammina in soluzione acetica, ottenemmo l'etere dietilico dell'acido N-isopropil-2-5-dimetil-3-4-pirroldicarbonico. Questo etere, saponificato con soluzione diluita di idrato

(¹) Ber., *37*, 1420-1427.
(²) Loc. cit.
(³) Questi Rendiconti (1913), vol. XXII, 2° sem., pag. 711.

potassico, dà l'acido N-isopropil-2-5-dimetil-3-4-dicarbonico, che cristallizza dall'alcool diluito e si decompone intorno a 200°.

Calcolato per $C_{11}H_{15}NO_4$ %		C 58,64	H 6,72
Trovato	»	» 58,33	» 6,91

Questo acido, distillato, dà l'α'-dimetil-N-isopropilpirrolo, che è liquido e bolle a 182-183°; è quindi differente dal sopradescritto.

La soluzione acida già estratta con etere, alcalizzata e distillata a vapore, dà un prodotto basico che bolle tra 86 e 110° a 16 mm. Da esso si prepara, in soluzione alcoolica, un picrato che, ricristallizzato dall'alcool, fonde a 173-174°. Corrisponde a una base $C_{12}H_{21}N$.

Calcolato per $C_{18}H_{24}N_4O_7$ %		C 52,91	H 5.93
Trovato	»	» 52,57	» 6,08

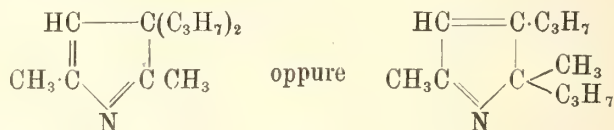
La base pura ha odore leggermente nicotico e rinfrescante.

Dall'alcool in cui fu preparato il picrato, si può separare un altro picrato che fonde a 107° ed è isomero del precedente.

Calcolato per $C_{18}H_{24}N_4O_7$ %		C 52,91	H 5,93	N 13,73
Trovato	»	» 52,51	» 6,04	» 14,00

La base di quest'ultimo picrato ha odore canforico più marcato.

A queste due basi potrebbero assegnarsi a scelta le due formule seguenti di dimetildiisopropilpirrolenine:

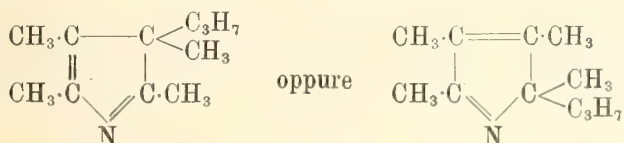
```
HC——C(C3H7)2                HC══C·C3H7
||     |                    |      |  /CH3
CH3·C\  /C CH3    oppure   CH3C\  /C<
      \/                        \/    \C3H7
      N                         N
```

Anche in questo caso resta dimostrato che col composto pirrilmagnesiaco si formano, oltre ad un pirrolo, anche due basi, della stessa serie di quelle che furono già dette diidropiridine, mentre però si rigenera parte del pirrolo da cui si è partiti.

Azione dello ioduro di isopropile sullo ioduro di tetrametilpirrilmagnesio. — Al composto pirrilmagnesiaco preparato da gr. 1,2 di magnesio, gr. 6 di ioduro di metile, gr. 6 di tetrametilpirrolo, operando in soluzione eterea, si aggiunsero, come prima, gr. 8,4 di ioduro di isopropile. È notevole che durante l'aggiunta del tetralmetilpirrolo si forma un precipitato fioccoso rosso-mattone, senza svolgimento di metano. Si bollì a ricadere per 12 ore.

Il prodotto, decomposto con acqua, è quasi privo di prodotti non basici; cede invece un olio basico che dà un cloridrato cristallino e un picrato, fusibile a 152-153°, che corrisponde a una base $C_{11}H_{19}N$.

Calcolato per $C_{17}H_{22}N_4O_7$	%	C 51,75	H 5,63	N 14,22
Trovato	"	" 51,57	" 5,75	" 14,25

Dunque la base ha un C_3H_7 in più ed un H in meno del tetrametilpirrolo ($C_8H_{13}N$), e può dirsi tetrametilisopropilpirrolenina dalla formula

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{——} C{<}^{C_3H_7}_{CH_3} \\ \quad \| \qquad\quad | \\ CH_3\cdot C \diagdown \diagup C\cdot CH_3 \\ \qquad\quad N \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{===} C\cdot CH_3 \\ \quad | \qquad\quad | \\ CH_3\cdot C \diagdown \diagup C{<}^{CH_3}_{C_3H_7} \\ \qquad\quad N \end{array}$$

La base ha odore mentolico.

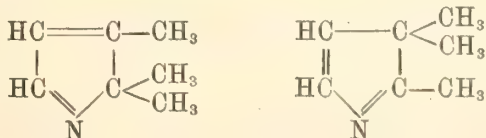
Azione dello ioduro di metile sul bromuro di magnesiopirrolo. — Al composto organo-magnesiaco, preparato in soluzione eterea da 31 gr. di bromuro di etile, 5,55 gr. di magnesio, e gr. 16,5 di pirrolo puro (p. eb. 130-131°; esente da basi e da nitrili), si aggiunsero gr. 38,8 di ioduro di metile, e si scaldò a ricadere per 4 ore. Decomposto il prodotto con acqua e acidificato con acido solforico, si estrasse con etere. Il residuo etereo frazionato dà 3 porzioni; la prima, di 1 gr., bolle a 100-125°; la seconda, di 6 gr., tra 125 e 135°; la terza, di 0,5 gr., tra 135 e 148°. Tracce di prodotto passano prima e dopo questi limiti.

Visto che gran parte del pirrolo era rimasto inalterato, non studiammo questi prodotti pirrolici, ciò che del resto è già stato fatto da B. Oddo e R. Mameli ([1]).

Invece il prodotto basico separato e purificato distillandolo al vapor d'acqua, dopo estrazione con etere, dà un picrato che, purificato con notevoli perdite dall'alcool assoluto, fonde a 218-219°, e corrisponde ad una base $C_7H_{11}N$.

Calcolato per $C_{13}H_{14}N_4O_7$	%	C 46,14	H 4,17	N 16,57
Trovato	"	" 45,95	" 4,37	" 16,67

Tanto la base ottenuta dal picrato puro, quanto quella ottenuta dalle acque madri, hanno odore basico e di mentastro, scevro da odore piridico. Potrebbe rappresentarsi con una delle due formule di trimetilpirrolenina

$$\begin{array}{l} HC \text{===} C\text{—}CH_3 \\ \ | \qquad\quad | \\ HC \diagdown \diagup C{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ \qquad N \end{array} \qquad \begin{array}{l} HC \text{——} C{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ \ \| \qquad\quad | \\ HC \diagdown \diagup C\text{—}CH_3 \\ \qquad N \end{array}$$

([1]) Loc. cit.

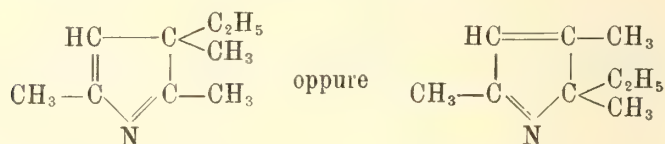
Forse questa base, tra tutte le sue omologhe possibili, rappresenta il più basso termine di metilazione del pirrolo.

Azione dello ioduro di etile sullo ioduro di 2-3-5-trimetilpirrilmagnesio. — Al composto organo-magnesiaco, preparato da 2,2 gr. di magnesio, gr. 14,23 di ioduro di etile, e gr. 10 di 2-3-5-trimetilpirrolo, si aggiungono gr. 14,3 di ioduro di etile. In questa ultima aggiunta non si ha sviluppo gassoso. Si prolunga il riscaldamento a ricadere per 18 ore. L'estratto etereo della soluzione acida fu frazionato in corrente di idrogeno. Tra 178 e 190° passa la maggior parte di prodotto, che è quasi tutto trimetilpirrolo; il quale, puro, bolle a 180° a 768 mm. Dopo s'iniziò la decomposizione, come avviene col trimetiletilpirrolo. L'estratto etereo della soluzione alcalizzata diede 10 gr. di un picrato greggio, che, purificato dall'alcool assoluto, fonde a 199-200°. Corrisponde a una base $C_9H_{15}N$.

Calcolato per $C_{15}H_{18}N_4O_7$ °/₀	C 49,15	H 4,95	N 15,31
Trovato "	" 49,04	" 5,31	" 15,46

La base libera ha il solito odore rinfrescante, ma alquanto più dolciastro. Le acque madri, decomposte e ritrasformate in picrato, lasciarono separare, inoltre, una piccola quantità di un picrato che si portò a fondere a 148-149°, ma che non potemmo ulteriormente purificare, e che lascia supporre si formi in piccola quantità un'altra base.

Alla base $C_9H_{15}N$ può spettare la formula:

```
HC———C<C2H5                      HC===C—CH3
||    |  CH3                      |     |
CH3—C    C—CH3       oppure     CH3—C     C<C2H5
     \  //                           \\  /   CH3
      N                                N
```

Contiene un C_2H_5 in più, e un H in meno del pirrolo di partenza. I dati di K. Hess e F. Wissing [1] sono quindi erronei, come è erroneo che il

La formula $C_9H_{15}N$ concorda col fatto da noi osservato, contrariamente ai dati di Hess e Wissing, che cioè nell'ultima aggiunta di ioduro di etile non si ha sviluppo gassoso. Non si comprende, quindi, come sarebbe possibile la formula $C_8H_{13}N$.

Azione dello ioduro di metile sullo ioduro di α-metil-α₁-isopropilpirrilmagnesio. — Al composto pirrilmagnesiaco ottenuto in soluzione eterea da gr. 3,95 di magnesio, gr. 23 di ioduro di metile, e gr. 20 di α-α₁-metil-isopropilpirrolo, vennero aggiunti gr. 23 di ioduro di metile. Non si ebbe sviluppo gassoso; si scaldò a ricadere per 17 ore.

[1] « ..... ein basisches einheitliches Oel, für das die Analyse die Bruttoformel $C_8H_{13}N$ fordete ... »; vedi Ber., *47*, 1420.

picrato fonda nettamente a 138°.

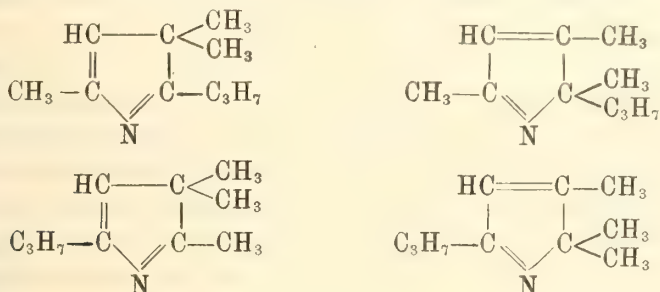
La parte neutra del prodotto, separata nel solito modo, è una miscela di metilisopropilpirrolo, e di omologhi superiori. Bolle tra 95 e 215°. La porzione che passa, intorno a 200° solidifica. Non l'abbiamo dettagliatamente studiata.

La parte basica, invece, dà un bel picrato che fonde a 121-122° e corrisponde ad una base $C_{10}H_{17}N$.

Calcolato per $C_{16}H_{20}N_4O_7$ %		C 50,50	H 5,30	N 14,74
Trovato	"	" 50,14	" 5,53	" 14,90

La base libera ha il solito odore basico rinfrescante. Essa si forma dal metilisopropilpirrolo per ingresso di due metili. Sarebbe cioè una trimetilisopropilpirrolenina, per la quale sono possibili le quattro formule:

$$\begin{array}{c} HC — C<^{CH_3}_{CH_3} \\ \| \quad\quad | \\ CH_3-C \diagdown \diagup C—C_3H_7 \\ N \end{array} \qquad \begin{array}{c} HC = C—CH_3 \\ | \quad\quad | \\ CH_3—C \diagdown \diagup C<^{CH_3}_{C_3H_7} \\ N \end{array}$$

$$\begin{array}{c} HC — C<^{CH_3}_{CH_3} \\ \| \quad\quad | \\ C_3H_7—C \diagdown \diagup C—CH_3 \\ N \end{array} \qquad \begin{array}{c} HC = C—CH_3 \\ | \quad\quad | \\ C_3H_7—C \diagdown \diagup C<^{CH_3}_{CH_3} \\ N \end{array}$$

Riassumendo, possiamo dire che, usando il composto magnesiaco,

1°) il tetrametilpirrolo dà una base con un solo alchile in più, tanto con lo ioduro di metile, quanto con quello di isopropile;

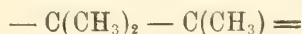
2°) il 2-3-5-trimetilpirrolo dà una base con un solo alchile in più;

3°) l'α-α_1-dimetilpirrolo dà una base con due alchili in più;

4°) l'α-α_1-metilisopropilpirrolo dà pur esso una base con due alchili in più;

5°) il pirrolo dà una base con tre alchili in più.

Questi fatti dimostrano che *non è necessario di metilare completamente il nucleo pirrolico per avere delle basi*. Si potrebbe altresì conchiudere che, per ottenere una base, è necessario di avere almeno tre alchili attaccati al nucleo pirrolico, in modo che possa formarsi un aggruppamento

$$— C(CH_3)_2 — C(CH_3) =$$

tale da rendere stabile la formula di pirrolenina. Inoltre si potrebbe pensare che se queste basi fossero diidropiridine, in ogni caso e per ogni pirrolo, dovrebbe bastare un solo alchile per trasformarlo in una diidropiridina, a meno che non si ammetta anche in quest'ultima un gruppo $—C<^R_R$ (dove R rappresenta un alchile); ma quest'ultima ipotesi non si accorderebbe con la formazione di una base $C_9H_{15}N$ dal trimetilpirrolo con una sola molecola di ioduro di etile.

Chimica. — *Solubilità del solfato ammonico-magnesiaco (cerbolite) e ricerche sopra i suoi punti di trasformazione.* Nota di C. Porlezza, presentata dal Socio R. Nasini.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Petrografia. — *Rocce vulcaniche della Sardegna centro-occidentale: trachi-daciti di Bosa* [1]. Nota di Aurelio Serra, presentata dal Socio G. Struever [2].

Da Macomer a Bosa si possono seguire tutte le successioni di terreni dalle trachi-daciti descritte ai basalti di tipo andesitico basico, che, per la stretta analogia riscontrata con quelli di Monte Nieddu, riteniamo si debbano a questi intimamente collegare. I banchi trachi-dacitici talora affiorano direttamente al suolo, talora mostrano una copertura basaltica, tal'altra sono ricoperti da assise di calcare miocenico. Interessante particolarmente riesce il percorso Tresnuroghes-Bosa ove è dato raccogliere dati importanti per la stratigrafia; si può rilevare il seguente profilo dal basso all'alto:

a) trachi-daciti;
b) formazione arenaceo-tufacea;
c) formazione marnosa;
d) banchi di calcare miocenico.

Questo profilo accenna ad una successione quasi analoga, che ha riscontro nelle plaghe di Macomer; e dati i rapporti di posizione dei varî strati, e le strette analogie litologiche, siamo indotti a trarne giudizii sulla loro coetaneità. All'est di Bosa, presso S. Filomena, si trova una roccia che subì una profonda metamorfosi: si nota sensibile alterazione dei costituenti e prodotti di neoformazione, in seguito a processi di silicizzazione, idratazione, caolinizzazione. È di color bianco con chiazze verdastre dovute a *clorite* come minerale di seconda formazione derivante dalla *mica nera*: evidentemente si ebbe, per la decomposizione di questo, la formazione di un doppio silicato idrato di alluminio. La roccia non è molto coerente; contiene bei cristalli di *feldspato* che raggiungono le dimensioni di 5-7 mm., nei quali si riconoscono le seguenti forme: (110), $(1\bar{1}0)$, (001), $(\bar{1}01)$. Si sfaldano facilmente secondo (001) (010); talora allungati secondo questa diagonale

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Sassari.
[2] Pervenuta all'Accademia il 20 ottobre 1914.

ed appiattiti secondo (010). Presentano spesso delle pseudomorfosi in *calcite*. La *mica* si ha in lamine esagonali, e si rendono abbastanta evidenti le seguenti forme: (110), (1$\bar{1}$0), (010), (001); i cristalli sono spesso allungati secondo (001), (010), e presentano facile sfaldatura secondo (001). Mediante trattamento, a caldo, con acido cloridrico concentrato si ottengono esili lamine incolore.

Frequentemente nella roccia si rinviene il *caolino* derivante dalla disgregazione del *feldspato*: il silicato alcalino venne asportato dall'acqua; rimase ii silicato di alluminio insolubile, con contemporanea separazione di silice che diede origine al *calcedonio* ed al *diaspro* che spesso si rinvengono in noduli ed in vene. In certe cavità è dato riconoscere esili lamine di *talco*, come prodotto di origine secondaria, unitamente a *clorite* ed a piccole masse rosso-brune di ferro idrato. Si rinvengono pure esili filoncelli di *pirolusite*, i quali vennero pure notati dal Sella ([1]) e dal Baldracco ([2]); quest'ultimo ebbe occasione di riscontrare nella regione Calafemmina talune vene *piombifere*. In questa formazione vulcanica si trovano inoltre *pirite*, *blenda*, *malachite*; non crediamo, allo stato attuale delle ricerche, invero troppo superficiali, di formulare un giudizio sull' importanza pratica dei varî giacimenti.

Proseguendo verso sud, la roccia si rinviene più compatta, di colore rosso-violaceo. Lungo il tracciato ferroviario si presenta a strati, è di aspetto poroso e lascia riconoscere distintamente cristalli *feldspati*: anche questo presenta uno strato di avanzata alterazione, e con gli acidi dà leggera effervescenza. Al microscopio si rende evidente una sostanza *limonitica* che, sparsa in vario modo nel magma, conferisce una colorazione rossastra. Nei punti ove questa manca, si rende evidente una base vetrosa trasparente che spesso forma come un sottil velo da cui si intravvedono parti piccolissime di *feldspato*. Talvolta si riconoscono interi interclusi che si estinguono attorno ai 40°: non di rado si rinvengono cristalli con struttura zonale e con fenomeni di epigenesi in *calcite*. La *magnetite* non è molto abbondante: è titanifera e presenta prodotti di neoformazione: lascia riconoscere geminati secondo (111). In qualche cristallo è dato riconoscere dei fenomeni di epigenisi interessantissimi; si ha, con la rotazione del preparato, un passaggio di colorazione dall'azzurro acciaio, al giallo, al bruno, fenomeno dovuto ad un prodotto di alterazione della magnetite titanifera; di rado si raggiunge una completa neoformazione: in questo caso le sezioni (001) si presentano reticolate ad angolo retto, formanti quattro quadrati di eguale aspetto; a nicol incrociati, non si mostra alcuna estinzione. Doppia rifrazione ad un asse negativo, pleocroismo abbastanza forte: caratteri tutti proprii dell'*anatasio*,

([1]) Sella, *Sulle condizioni dell'industria mineraria*: Relazione alla Commissione parlamentare d'inchiesta.

([2]) Baldracco, *Cenni sulla costituzione metallifera della Sardegna*, 1854.

invero non molto comune. L'*iperstene* si ha in granuli traversati da fitte e sottili screpolature parallele, disposte diagonalmente; la birifrazione è debole; il pleocroismo abbastanza distinto dal verde al giallo, al bruno. L'estinzione segue le tracce di sfaldatura normalmente e parallelamente. La *biotite* si ha in lamine, che talora raggiungono notevoli dimensioni: mostra sempre distinto plecroismo dal giallo al bruno. Talora mostra noduli di rocce estranee. Questa roccia, e per la struttura e per la composizione mineralogica mostra somiglianza con quella di Macomer: in questa si rilevò anche l'*iperstene*; però non escludiamo che tale minerale possa rinvenirsi nella stessa formazione. Altri elementi colorati non si rendono palesi.

Nella zona Macomer-Bosa si notano tracce evidentissime del sollevamento che subiscono le formazioni mioceniche dòpo la comparsa delle eruzioni vulcaniche riferibili alla fine dell'eocene ed ai primordî dell'êra terziaria. È dato anche constatare che queste furono turbate dalla comparsa di potenti colate laviche, le quali pur vennero in seguito spostate contorte e spezzate in causa di forti perturbamenti orogenici che precedettero l'emissione dei magmi lavici più recenti, i quali, prima di apparire, scossero per lungo tempo l'intera plaga; e le successive eruzioni rappresentano le ultime fasi di una grande evoluzione tellurica che si protrasse sino al quaternario recente.

L'Issel ritiene che gli antichi aborigeni abbiano assistito alle conflagrazioni dei vulcani del Logudoro e del Cixerri ([1]).

È sommamente interessante per la storia geologica l'indagare se le formazioni vulcaniche della Sardegna debbano ritenersi collegate a quelle dell'Africa, della Corsica e della Sicilia.

Il Taramelli ([2]) ammette che la regione dell'Atlante sia una prosecuzione dell'Europa: la sua zona archeo-mesozoica comunica infatti con la Sicilia, con lo stretto di Gibilterra, prosegue nella Sierra Nevada in Spagna, ed ha fine nelle isole Baleari. I più antichi lembi dei terreni mesozoici della Sardegna sembra si colleghino a quelli della stessa natura, della provincia Cambriana; in Sardegna, però, non possediamo rocce vulcaniche in quest'epoca, rocce che invece hanno un larghissimo sviluppo in tutta la parte occidentale della Corsica. Secondo il De-Stefani ([3]), la Sardegna e la Corsica, in origine, formavano una terra emersa, indipendente dal resto d'Italia: i suoi lembi quaternarî sembra debbano riunirsi a quelli, molto simili, della Francia meridionale. L'autore distingue tre zone:

zona orientale della Corsica;
» occidentale della Corsica;
» » della Sardegna.

([1]) Arturo Issel, *L'uomo preistorico in Italia.* Torino, Unione tipografico-editrice.
([2]) Taramelli e Bellio, *Geografia e geologia dell'Africa.* Ulrico Hoepli, editore.
([3]) De-Stefani, *Divisione delle montagne italiane.* Torino, 1892.

La prima costituita da rocce mesozoiche e cenozoiche; la seconda da formazioni di graniti e di rocce paleozoiche che pur si riscontrano nella Sardegna orientale; la terza dovuta a movenze del paleozoico e del mesozoico [1]. Le rocce vulcaniche in Corsica, come si è più sopra detto, hanno un larghissimo sviluppo in quest'epoca in cui ebbero origine vaste colate di rioliti con numerose varietà. Nettamente a queste posteriori sono le labrodoriti, e le andesiti, che pure hanno grande sviluppo nella Corsica orientale. Le trachiti antiche vennero studiate dal Déprat [2], il quale fa rilevare il notevole interesse che presentano, per avere in esse trovato l'*iperstene*, minerale che pur troviamo abbastanza diffuso in alcune rocce sarde. I nostri più antichi prodotti di eruzione risalgono all'aquitaniano: non ci è dato quindi ritenere queste formazioni topograficamente connesse. Quantunque abbiano origine nella stessa epoca, riteniamo pure indipendenti le manifestazioni basaltiche della Sicilia e della Campania, collegate le une con quelle di Pantelleria e Linosa, le altre con quelle del Lazio e delle Lipari.

Allo stato attuale delle cognizioni, teniamo un prudente riserbo nello stabilire delle analogie fra i terreni stratificati dell'Africa settentrionale, e quelli della Sardegna: con grande interesse attendiamo il risultato di ulteriori studî dello Stella [3]. Dalle belle ricerche eseguite dal Manasse [4] in questi ultimi tempi, non ci è dato di poter equiparare i varî tipi di rocce vulcaniche esaminate, tanto se si considerano dal lato mineralogico, quanto se dal lato chimico. Giova però notare come il Millosevich [5] abbia segnalato simiglianze fra le sue rocce e quelle della costa andalusa descritte dal Calderon [6], e dal Becke [7], e dall'Osann [8], e della costa algerina descritte da Curie-Flamand [9], e Gentil [10]; vulcani oggi spenti, e che furono in grande attività verso la fine dell'èra terziaria.

Uno sguardo d'insieme sulle rocce vulcaniche della Sardegna e della Corsica, della Sicilia, dell'Africa e della Spagna, ci permette di rilevare che esse hanno un notevole sviluppo nel permiano; nell'èra mesozoica si ha

(1) Sul cenozoico abbiamo interessanti monografie del prof. Carlo Fabrizio Parona: *Appunti per la paleontologia miocenica della Sardegna*, 1887; *Descrizione di alcuni fossili miocenici in Sardegna*, 1887.

(2) Déprat, *Sur les dépôts carbonifères et permiens de la feuille de Vico* (Corse).

(3) Estratto del verbale dell'adunanza generale della Società geologica italiana, tenuta in Sulmona il 10 novembre 1913.

(4) Ernesto Manasse, *Sopra alcune rocce eruttive della Tripolitania*, Roma, 1905.

(5) Federico Millosevich, *Studî sulle rocce vulcaniche della Sardegna*, 1908.

(6) Calderon y Arona S., *Estudio petrografico sobra les rocas de Cabo de Gate*, 1882.

(7) Becke F., *Der Hypersten-Andesit der Insel Alboran*, 1899.

(8) Osann A., *Beitrage zur Kenntnis der Eruptirgesteine des Cabo de Gata* (presso Almeria), 1889.

(9) Curie J. et Flamand G., *Étude succincte sur les roches éruptives de l'Algérie*, an. 1889.

(10) Gentil L., *Le volcan andesitique « le Tifaronine »* (*Algérie*), 1900.

un lungo stato di quiete, in seguito al quale, nell'èra cenozoica e moderna, le manifestazioni si ridestano con maggiore intensità, tanto più potenti quanto più a lungo durò lo stato di riposo ed indipendentemente dalla costituzione geognostica, e dalle eruzioni che le precedettero ([1]).

([1]) Molto opportunamente ci pare di essere al caso di fare qualche considerazione di filosofia naturale, e trarre così rapporti fra le affinità geologiche e quelle etniche. Ettore Pais, nella sua Memoria *La Sardegna prima del dominio romano,* ammette che si sieno stabilite delle relazioni intime fra i popoli dell'Europa e quelli dell'Egitto, e ritiene probabile che in tempi antichissimi gli egizii si sieno recati in Sardegna. Quest'ipotesi troverebbe seducente spiegazione se l'uomo fosse esistito nell'èra cenozoica, poichè in quest'epoca l'Africa era al certo unita all'Europa. È noto che nel pliocene ebbe luogo la trasgressione del Mediterraneo occidentale e che successivamente alcuni movimenti del suolo segnatamente notevoli diedero origine alla formazione dello stretto di Gibilterra, ed alla suddivisione della supposta Tirrenide. Non è improbabile (ved. Hauge, *Traité de géologie.* Paris, 1908) che nel quaternario l'Africa del nord comunicasse con l'Europa meridionale non per lo stretto di Gibiltorra, ma per altro lembo posto più ad est: fatto che non ci deve molto meravigliare se pensiamo che nel quaternario inferiore si effettuò la trasgressione dell'Egèo, e dopo ancora il mare invase i Dardanelli. Anche la Sardegna e la Corsica, al principio del quaternario, formavano un tutto con la Francia meridionale; e la Sicilia con la penisola italiana e con l'Africa. Ammessa la presenza dell'uomo prima della invasione marina, si spiegherebbe facilmente come quest'essere avesse potuto rivolgersi liberamente nelle regioni adiacenti, ed in seguito assistere alle grandiose dislocazioni che determinarono l'assetto definitivo della zona circum-mediterranea. Per il momento però non possediamo dati di fatto che valgano a confortare la nostra ipotesi: solo è provato che quest'essere sia esistito nell'epoca glaciale, come dimostrano la presenza, in questi depositi, dei primitivi e grossolani oggetti di selce, di ossidiana, di rocce antiche. Quel che ci pare di poter stabilire è che una emigrazione pervenne dall'Africa settentrionale per la via delle Baleari: è nella Libia che troviamo i tanto caratteristici nuraghi della Sardegna, e quelli affatto simili (Talaiortz) delle Baleari, monumenti che ci indicano un grado di avanzata civiltà, e che solo possono avere raffronto con quelli analoghi dell'Africa del nord. L'età di questi nuraghi è senza dubbio posteriore ai fenomeni vulcanici che con tanta intensità si manifestarono dopo i suaccennati distrofismi orogenici che tanto modificarono la originaria configurazione delle terre interessate.

Non condividiamo l'opinione del Pinza (ved. *I monumenti antichi,* pubblicati per cura della Reale Accademia dei Lincei) il quale, basandosi su di una interpretazione geologica erronea, dubita dell'esistenza, in Sardegna, di uno « strato paleolitico »: in seguito al ritrovamento di ossa ed oggetti antichi nei depositi alluvionali, dobbiamo con sicurezza ritenere cho l'esistenza dell'uomo è a questi anteriore. Assidue ed ordinate ricerche su queste traccie non mancheranno di aggiungere nuovi titoli di gloria alla scienza italiana.

Batteriologia agraria. — *Sulla variabilità morfologica del Mycoderma vini.* Nota di R. Perotti, presentata dal Socio G. Cuboni [1].

Il genere *Mycoderma* è fra quei microrganismi nei quali si manifestano più frequentemente e più profondamente le modificazioni della forma dovute ai fattori esterni, come temperatura, ossigeno, modo di nutrizione, sostanze venefiche, ecc. È uno dei generi che, prima dell'adozione dei metodi della « cultura pura », poteva giustificare più che altri la vecchia teoria del pleomorfismo, quale era intesa dal Nägeli, dallo Zopf, da H. Buchner e dal Billroth, secondo cui le specie degli organismi inferiori potevano trasformarsi le une nelle altre [2]. Fino quasi al 1870 si è fatta confusione dall'Hoffmann fra batterî e forme dei generi *Mycoderma* e *Penicillium* [3].

Ma la reazione a queste idee, che non tardò ad iniziarsi per merito di A. Meyer [4] e del Reess [5], fu completa, allorchè cominciò a diffondersi la tecnica moderna derivata dalle celebri ricerche dell'Hansen.

Permase tuttavia sempre interessante il fatto che le specie del genere *Mycoderma* e, più particolarmente, quella del *M. vini*, vanno soggette a variazioni di dimensioni e di aspetto, a differenza di quelle dei veri fermenti del vino in cui la forma è costante. Se il controllo microscopico delle colture non fosse rigoroso, in un grandissimo numero di casi verrebbe fatto di sospettare un inquinamento di esse.

Lo studio delle variazioni morfologiche nel genere *Mycoderma*, iniziato dal Pasteur [6], è stato condotto da varî sperimentatori in tempi diversi.

Il Winogradsky [7] descrive alcune variazioni ottenute nello specifico mezzo nutritivo ed in presenza od in difetto di ossigeno. H. Will [8] fa rilevare come le dimensioni, la forma ed il contenuto cellulare di un micoderma possano variare entro limiti piuttosto ampî. Alle medesime conclusioni perviene il Meissner [9].

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di batteriologia agraria della Regia Stazione di patologia vegetale di Roma.

[2] H. Pringsheim, *Die Variabilität der niederen Organismen.* Berlin 1910.

[3] Bot. Ztg. 1869, pag. 309.

[4] A. Meyer, *Untersuchungen ü. d. alkoholische Gärung.* Heidelberg, 1869.

[5] H. Reess, *Botanische Untersuchung ü. d. Alkoholgärungspilze.* Leipzig, 1870.

[6] L. Pasteur, *Études sur la bière,* Parigi 1876; id. *Études sur le vin,* Parigi 1873.

[7] Arb. d. St. Petersburger Naturf. Gesellschaft, 1884, Bd. 14, pag. 132.

[8] Zeit. f. d. ges. Brauwesen, 1899, Bd. 22, pag. 391.

[9] Landw. Jahrbücher, 1901, Bd. 30, pag. 497.

Il Lindner [1], nella più recente edizione del suo manuale di controllo nell'esercizio dell'industria delle fermentazioni, in base ai numerosi preparati di cui produce microfotografie, riassume in questi termini i dati di fatto acquisiti sulla forma e sulle dimensioni delle cellule di *Mycoderma*: « esse sono ovali, ellittiche o quasi rotonde; strette, lunghe il doppio della « larghezza; quasi parallele, o più o meno larghe; specialmente allungate « nelle soluzioni di destrosio ».

In una serie di ricerche, che ho in corso, sulla nutrizione del *Mycoderma vini*, mi è occorso di osservare alcune variazioni della forma del microrganismo stesso, le quali mi sembrano degne di nota per il fatto di essere state ottenute mediante impiego di soluzioni nutritive a composizione definita e con proporzioni più o meno elevate ed in serie di composti attivi. Inoltre, descrivendo queste variazioni, sono in grado d'illustrare alcuni fenomeni con maggiore precisione di quanto fin qui non sia stato fatto.

Le soluzioni nutritive a determinata composizione avevano per base il seguente liquido minerale:

KH_2PO_4	gr.	1.0
$CaCh_2$	»	0.1
$MgSO_4 + 7H_2O$	»	0.3
Na Ch	»	0.1
Fe_2Ch_6	»	0.01
acqua	»	1000.00

con aggiunta di asparagina e tartrato ammonico in ragione ciascuno del 0.5 %.

Le sostanze di cui si sperimentò l'influenza sopra la variabilità morfologica di due varietà di *Mycoderma vini*, isolate con il metodo della coltura pura del Lindner, furono: carboidrati, sostanze azotate, acidi e alcool.

Dei carboidrati si sperimentò anzitutto il glucosio in varia proporzione e, cioè, al 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50, 2.00, 3.00, 5.00, 10.00 %; e poscia si sperimentarono altri idrati di carbonio, e cioè saccarosio, galattosio, lattosio e maltosio nella proporzione media del 0.5 %, in confronto del glucosio stesso.

Si sperimentò inoltre l'azione di dosi aumentate delle sorgenti azotate, asparagina e tartrato ammonico, in ragione dell'1 %; l'influenza dell'acidità dovuta ad acido tartarico al 0.5, 1.00, 2.00, 5.00 %; infine, quella di differenti gradazioni alcooliche comprese fra il 2 e il 10 %.

L'esame delle colture, mantenute a 28° C, fu eseguito all'ottavo ed al quindicesimo giorno.

[1] P. Lindner, *Mikoskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben*, 5 Aufl., Berlin 1909, pag. 464.

I risultati ottenuti sono riassunti qui appresso:

A) *Variazioni morfologiche dovute a varie concentrazioni di glucosio nelle culture.*

Glucosio % 0.25. Le cellule hanno aspetto normale: sono tipicamente ellittiche, regolari e di grandezza uniforme; dimensioni medie, μ 10 × 6.

" " 0.50. Le cellule tendono ad allungarsi e a presentare forme discostantesi leggermente da quella tipica; le dimensioni più non sono costanti.

" " 0.75 }
" " 1.00 } Aumentano sempre più nelle cellule la tendenza alla prevalenza di uno dei diametri, la irregolarità della forma
" " 1.50 } e le differenze nelle dimensioni.

" " 2.00. Aumenta ancora l'allungamento delle cellule.

" " 3.00. Con l'aumento di uno dei diametri si ottiene una maggiore difformità delle cellule.

" " 5.00 } Accentuandosi gli stessi fenomeni, le cellule divengono
" " 10.00 } evidentemente strette, allungate ed affusolate.

B) *Variazioni dovute a diverse sorgenti di carbonio.*

Glucosio. — Le cellule sono quasi normali e, cioè, tipicamente ellittiche, regolari e di grandezza uniforme.

Saccarosio. — La forma è normale.

Galattosio. — Prevalgono le cellule allungate su quelle rotonde.

Lattosio. — Le cellule sono leggermente più piccole e più rotonde di quelle ottenute con il galattosio.

Maltosio. — Si verifica lo stesso fatto rilevato per il lattosio.

C) *Variazioni dovute a differenti concentrazioni di composti azotati nelle culture.*

Le ricerche relative all' influenza della concentrazione della sorgente di azoto furono eseguite con asparagina e tartrato ammonico in quantità doppia di quella usata nelle esperienze di cui alle lettere A, B, D, E. In pari tempo si fecero variare anche le concentrazioni di glucosio, aggiungendolo nelle proporzioni dell'1-2-5-10 %.

Si fa notare che le differenti quantità di glucosio non hanno manifestato di per ès stesse molta influenza, a causa della disturbante azione della eccessiva misura in cui vennero usati i composti azotati.

Le osservazioni fatte furono le seguenti:

Asparagina e
tartrato ammonico: 1 %

Glucosio % 1.0 } Si sviluppano abbondantemente cellule dimostranti differenze notevoli nelle dimensioni, sebbene di rado la
" " 2.0 } forma non fosse tipicamente elissoide.

" " 5.0. La forma delle cellule è molto più irregolare: si hanno numerose forme globose, più grandi e talune molto strette ed allungate.

" " 10.0. Si ottengono le stesse irregolarità nelle dimensioni e nell'allungamento delle cellule, con maggiore accentuazione.

D) *Variazioni causate dal differente titolo acido delle soluzioni nutritive.*

Acido tartarico % 0.5. Le cellule si presentano leggermente rimpiccolite, ma conservano la forma tipica ellissoidale e regolare.

" " 1.0. La maggior parte delle cellule presenta un notevole allungamento del diametro maggiore: la forma diviene irregolare.

" " 2.0. La irregolarità della forma aumenta: numerose cellule assumono grandi dimensioni e divengono sferiche.

" " 5.0. Lo sviluppo fu quasi nullo: si ottennero poche cellule rimpiccolite od allungate notevolmente, e molto irregolari.

E) *Variazioni dipendenti dalla differente graduazione alcoolica.*

Alcool % 2.0 }
" " 4.0 } Le cellule sono regolari per dimensione e forma.

" " 6.0. Si verifica l'allungamento del diametro maggiore, mentre la forma non si mantiene costante.

" " 8.0. Molte cellule raggiungono dimensioni quasi doppie di quelle normali: talune assumono forma allungata; altre quasi rotonda.

" " 10.0. Mancò lo sviluppo.

Riassumendo, adunque, può concludersi che le varie concentrazioni di glucosio, le diverse sorgenti di carbonio, le diverse proporzioni della sorgente di azoto, il titolo acido e la gradazione alcoolica delle soluzioni nutritive, determinano notevoli variazioni morfologiche nelle cellule di *Mycoderma vini.*

Queste variazioni riguardano:

1°) le dimensioni delle cellule, che possono rimpiccolirsi od anche ingrandirsi del doppio;

2°) la figura stessa delle cellule, che può divenire allungata, bacilliforme, o rotonda, cocciforme, ovvero ad un polo arrotondata ed all'altro allungata.

Meccanica. — *La dinamica di relatività dei mezzi continui dedotta dalla dinamica classica colla modificazione di un solo principio.* Nota di G. D. MATTIOLI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Le equazioni fondamentali della dinamica relativistica valevoli per qualsiasi tipo di mezzo continuo, furono già ricavate da Laue nel suo notevole trattato [1]. Senonchè il metodo ch'egli scelse non è il più adatto per far riconoscere, senza alcuno sforzo, ciò che di veramente nuovo le idee relativistiche introducono nei concetti della meccanica, a chi la natura e la correlazione dei fatti meccanici è abituato a concepire secondo lo schema ordinario.

Laue procede esclusivamente per analogie elettromagnetiche, nell' intenzione — che egli esplicitamente manifesta nell' ultimo capitolo del suo libro — di collegare l'elettromagnetismo con la dinamica, mettendo a base d'entrambe le teorie gli stessi principî fondamentali.

Non è nostra intenzione di polemizzare sulla sostenibilità di tale criterio; solamente notiamo come la mancanza di un perfetto parallelismo tra campo elettromagnetico e mezzo dinamico (la qual cosa appare all'esame più superficiale) conduca il Laue a scindere il caso, in cui non si presentano forze di massa, dall'altro in cui queste hanno un valore non nullo, e a trattare i due casi con procedimenti del tutto diversi. Ciò riesce assai strano, tanto più se ci si mette dal punto di vista della meccanica classica.

In generale, tutta l'esposizione del Laue risulta confusa e frammentaria, in causa sempre dello sforzo, evidente ad ogni passo, d' inquadrare la dinamica sull' innaturale modello elettromagnetico.

Sembra quindi essere opportuno di riconoscere — con una intrinseca trattazione della questione — come si possa giungere a formulare la dinamica di relatività in forma persuasiva e prossima alla impostazione classica.

Questo procedimento non trova conseziente il Laue stesso. Egli infatti scrive, al § 26, che si contraddice il principio di ridurre le ipotesi al minimo numero, se si assume la meccanica newtoniana quale una approssimazione valevole per piccole velocità. E ciò perchè la quantità di moto, quale la si definisce nel caso classico ponendo $\mathbf{g} = \mu \mathbf{v}$, non è il limite verso cui tende, all'annullarsi della velocità, l'analoga espressione relativistica. Talchè, per arrivare dalla nuova alla forma ordinaria della dinamica, oltre che passare al limite per $\mathbf{v} = 0$, bisognerebbe fare in più l'anzidetta ipotesi rispetto alla quantità di moto.

[1] Laue, *Das Relativitätsprinzip* [Braunschweig, Wieweg, 1913].

Il vizio di questo ragionamento risiede nel fatto che Laue, esigendo la simmetria di un certo tensore, implicitamente definisce la quantità di moto in un modo diverso dall'ordinario, anche nel caso di piccole velocità.

La sua obbiezione non ha valore, perchè il numero e il tipo delle ipotesi sono invece gli stessi nei due casi, come mi propongo di far vedere in questa Nota, mostrando che è possibile di costruire la dinamica di relatività movendo dalla sua forma classica — che è valida almeno in prima approssimazione, secondo quanto ci assicura l'esperienza — e senza fare alcun ricorso all'elettromagnetismo.

1. Prendo le mosse da una mia recente Nota [1], dove, in vista della applicazione attuale, le equazioni dinamiche (classiche) dei mezzi continui ho trasformato in una forma che si presenta opportuna per dedurne quelle della meccanica detta di relatività.

Richiamo brevemente i risultati ivi ottenuti, conservando le stesse notazioni.

Le equazioni dinamiche, nella forma che ad esse feci assumere, sono le seguenti:

$$(1_a) \qquad \mathbf{g} = \mu \mathbf{v} ,$$

$$(1_b) \qquad \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial t} + \frac{\partial \Psi_x}{\partial x} + \frac{\partial \Psi_y}{\partial y} + \frac{\partial \Psi_z}{\partial z} = \mathbf{F} ,$$

$$(1_c) \qquad \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \operatorname{div} X = \mathbf{v} \times \mathbf{F} .$$

Le Ψ dipendono dagli sforzi, quantità di moto e velocità, avendosi

$$(2) \qquad \Psi_x = v_x \mathbf{g} + \Phi_x \ , \ \Psi_y = v_y \mathbf{g} + \Phi_y \ , \ \Psi_z = v_z \mathbf{g} + \Phi_z ,$$

mentre per le loro componenti valgono le relazioni di simmetria

$$(3) \qquad \Psi_{zy} = \Psi_{yz} \quad , \quad \Psi_{xz} = \Psi_{zx} \quad , \quad \Psi_{yx} = \Psi_{xy} .$$

Dal confronto delle (2) con le (3), scendono, per le componenti degli sforzi, condizioni che possono anche scriversi

$$(4) \qquad \begin{cases} \Phi_{zy} - \Phi_{yz} = (\mathbf{v} \wedge \mathbf{g})_x , \\ \Phi_{xz} - \Phi_{zx} = (\mathbf{v} \wedge \mathbf{g})_y , \\ \Phi_{yx} - \Phi_{xy} = (\mathbf{v} \wedge \mathbf{g})_z . \end{cases}$$

I secondi membri, nel caso ordinario, sono nulli, considerato il parallelismo della velocità colla quantità di moto.

[1] Questi Rendiconti, questo volume, pag. 328.

Lo sclare ε, che appare nella (1_c), è, secondo quanto risulta dai nn. 3, 4, 5 della citata Nota, la somma dell'energia cinetica con quella indicata con ε_1, che è definito dall'equazione

$$\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial t} + \operatorname{div} \varepsilon_1 \mathbf{v} = -\left[\Phi_x \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x} + \Phi_y \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial y} + \Phi_z \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial z} \right],$$

e che in ogni caso s'interpreta come la densità dell'energia, diversa dalla cinetica, di tipo dipendente dalla natura del mezzo, che interviene ad assicurare l'equilibrio energetico. Ora si vede subito che l'energia ε_1 è determinata a meno di una arbitraria distribuzione iniziale: possiamo quindi considerare la ε addirittura uguale alla densità dell'energia totale della materia, comprendendovi cioè l'energia atomica e le altre eventuali ignote forme di energia.

Rappresentando inoltre X il flusso di energia espresso dalla relazione

$$X = \varepsilon \mathbf{v} + \Theta, \tag{5}$$

nella quale è

$$\Theta = (\mathbf{v} \times \Phi_x)\,\mathbf{i} + (\mathbf{v} \times \Phi_y)\,\mathbf{j} + (\mathbf{v} \times \Phi_z)\,\mathbf{k}$$

($\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ vettori unitarî fondamentali), si constata essere la (1_c) la traduzione del principio di conservazione dell'energia.

2. Ciò posto, vediamo come si passa dallo schema classico della dinamica — ora accennato — a quello relativistico.

A questo si perviene in modo semplicissimo, conservando senz'altro tutte le equazioni del numero precedente — con lo stesso significato meccanico delle lettere — eccettuata l'equazione (1_a) che definisce la quantità di moto.

Nella definizione di quantità di moto si palesa l'ipotesi fondamentale della teoria di relatività, per la quale la quantità di moto stessa (e quindi l'inerzia) più non si fa risalire ad un invariante del moto (la massa della ordinaria teoria), ma si riconduce all'energia facendo la posizione

$$\mathbf{g} = \frac{X}{c^2} = \frac{\varepsilon \mathbf{v} + \Theta}{c^2}, \tag{$1'_a$}$$

con c velocità della luce.

Sostituendo, nelle equazioni classiche, solamente alla (1_a) la $(1'_a)$, si ottiene quindi il fondamentale sistema delle equazioni dei mezzi continui della dinamica di relatività, senza invocare, sull'esempio di Laue, formali analogie elettromagnetiche.

Siccome si deve conservare alla meccanica newtoniana valore di approssimazione nel caso di piccole velocità, si realizza un intimo legame tra le due dinamiche, esigendo, con Einstein e Minkowski, che, nel caso di corpi non soggetti a sforzi, per $\mathbf{v}$ prossimo a zero la nuova meccanica si trasformi

nella classica. Ciò val quanto dire che per $\mathbf{v} = 0$, supposti nulli gli sforzi e quindi $\Theta = 0$, la $(1'_a)$ deve coincidere colla (1_a): si avrà, così,

$$\frac{\varepsilon_0}{c^2} = \mu ,$$

rappresentando con ε_0 il valore di ε per $\mathbf{v} = 0$.

Tale relazione fornisce in misura assoluta l'energia di riposo della materia, ed ha una fondamentale importanza in alcune moderne speculazioni sui campi gravitazionali.

Nel caso in cui gli sforzi non sono nulli, le due dinamiche più non coincidono per piccole velocità, non ostante la precedente relazione tra massa ed energia, come mostra il confronto della (1_a) e $(1'_a)$; si vede subito, però, che le differenze quantitative sono piccolissime, a causa del fattore $\frac{1}{c^2}$.

Un altro legame può istituirsi colla dinamica classica, mostrando che questa può concepirsi come un caso limite della relativistica.

Infatti, l'equazione (1_c) può scriversi, per la $(1'_a)$, sotto la forma

$$(1'_c) \qquad \frac{\partial \frac{\varepsilon}{c^2}}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{g} - \frac{1}{c^2} (\mathbf{v} \times \mathbf{F}) = 0 .$$

Si confronti quest'ultima colla equazione di continuità

$$(7) \qquad \frac{\partial \mu}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{g} = 0 ,$$

che nella meccanica classica può sostituirsi alla (1_c). Per c crescente indefinitamente, la $(1'_c)$ diviene la (7), purchè si ponga $\lim_{c=\infty} \frac{\varepsilon}{c^2} = \mu$; colla stessa posizione $\mathbf{g}$ assume la forma ordinaria $\mu\mathbf{v}$, mentre le altre equazioni rimangono invariate. La dinamica classica non si presenta se non come il limite della relativistica per $c = \infty$.

Considerato che il valore di c è molto grande, apparisce, anche da questo lato, che le differenze qnantitative sono così piccole da sfuggire alla comune esperienza; finchè, però, la velocità è piccola dinnanzi a c. Solo per velocità dell'ordine di grandezza di c, l'ipotesi relativistica conduce a notevoli divergenze da quello che fornisce la teoria ordinaria; ma tali velocità non sono raggiungibili neppure nel campo astronomico: per cui non si può trovare alle nuove idee alcuna obbiezione sperimentale.

3. L'ipotesi relativistica $(1'_a)$ — pur non influenzando quantitativamente in modo apprezzabile nei casi pratici, come si è visto — conduce a modificare alcuni fondamentali concetti della dinamica classica.

È in primo luogo manifesto il valore dell'energia agli effetti dell'inerzia: non più al flusso della massa (invariante colla velocità), ma bensì a quello

dell'energia compete inerzia. E non solo al flusso materiale d'energia εv, ma anche al flusso Θ dell'energia (lavoro) semplicemente trasmessa attraverso la materia [Θ, espresso dalla (6), rappresenta, evidentemente nelle sue componenti il lavoro fatto dagli sforzi e trasmesso nelle direzioni degli assi].

È però chiaro che, a causa dell'ordine di grandezza del fattore $\frac{1}{c^2}$, l'inerzia proveniente dalle ordinarie specie d'energia (cinetica, elastica, calorifica, elettrica ecc.) è piccolissima.

Dalla ($1'_a$) scende che velocità e quantità di moto più non sono, in generale, parallele: allora i secondi membri delle (4) sono diversi da zero. Gli sforzi non conservano quindi nella nuova meccanica la simmetria che li caratterizza nel caso classico.

Quali conseguenze dei fondamentali concetti della meccanica di relatività (inerzia dell'energia e disimmetria degli sforzi), applicando le equazioni dinamiche a casi particolari, possono ricavarsi risultati che non trovano posto nella meccanica ordinaria. Così si troverebbe che per mantenere in moto uniforme un corpo a cui si apporti una certa quantità d'energia — ad esempio, calore — bisognerebbe agire con una forza opportuna; come pure che un corpo in istato di tensione elastica abbisogna di una coppia per conservare la propria velocità uniforme.

Ma per tutto questo si veda la citata opera del Laue; qui ci basta d'aver accennato i più espressivi punti della nuova teoria.

4. È noto che le equazioni dinamiche classiche sono invarianti rispetto alle traslazioni uniformi degli assi, rimanendo invariato il tempo. Dobbiamo riconoscere, ora, quale altro gruppo di trasformazioni goda della stessa proprietà nel caso che valga l'ipotesi ($1'_a$).

Supponiamo, a tale scopo, esplicitate secondo gli assi x, y, z, quelle, tra le equazioni fondamentali ($1'_a$), (1_b), ($1'_c$), (3), che hanno forma vettoriale.

Scriveremo, da ora innanzi, x_1, x_2, x_3, x_4, rispettivamente in luogo di x, y, z, ict con $i = \sqrt{-1}$; convenendo inoltre di rappresentare coi numeri $1, 2, 3$ le x, y, z affisse ad altre lettere.

Poniamo

$$a)\qquad \mathrm{T}_{rs} = \Psi_{rs}\ , \qquad (r = 1, 2, 3)$$

$$b)\qquad \mathrm{T}_{4r} = \mathrm{T}_{r4} = icg_r\ , \qquad (r, s = 1, 2, 3)$$

$$c)\qquad \mathrm{T}_{44} = -\varepsilon\ ,$$

$$d)\qquad \mathrm{F}_4 = \frac{i}{c}(\mathbf{v} \times \mathbf{F})\ ,$$

Le (1_b) e ($1'_c$) si scrivono allora, comprensivamente,

$$\text{(I)}\qquad \sum_1^4{}_s \frac{\partial \mathrm{T}_{rs}}{\partial x_s} - \mathrm{F}_r = 0\ , \qquad (r = 1, 2, 3, 4)$$

mentre le (3) divengono, ricordando anche le posizioni b),

$$\text{(II)} \qquad T_{rs} - T_{rs} = 0 . \qquad (r, s = 1, 2, 3, 4)$$

La $(1'_a)$ si scrive, tenendo presenti le (6) e (2),

$$T_{4r} + \frac{iv_r}{c^2} T_{44} - \frac{i}{c} \sum_1^3{}_s T_{sr} v_s + \frac{v_r}{c} \sum_1^3{}_s \frac{v_s}{c} T_{4s} = 0 , \qquad (r = 1, 2, 3)$$

oppure, sostituendo alle v_r i loro valori $\frac{dx_r}{dt} = ic \frac{dx_r}{dx_4}$,

$$T_{4r} - \frac{dx_r}{\partial x_4} T_{44} + \sum_1^3{}_s T_{sr} \frac{dx_s}{\partial x_4} - \frac{dx_r}{dx_4} \sum_1^3 \frac{dx_s}{dx_4} T_{4s} = 0 ,$$

ossia

$$\sum_1^4{}_s T_{sr} \frac{dx_s}{dx_4} - \frac{dx_r}{dx_4} \sum_1^4{}_s T_{4s} \frac{dx_s}{dx_4} = 0 . \qquad (r = 1, 2, 3)$$

Introdotte per brevità le forme differenziali

$$\tau_r = \sum_1^4{}_s T_{rs} \, dx_s ,$$

si è senz'altro condotti al sistema simmetrico

$$\text{(III)} \qquad \frac{dx_1}{\tau_1} = \frac{dx_2}{\tau_2} = \frac{dx_3}{\tau_3} = \frac{dx_4}{\tau_4} .$$

Le (I), (II), (III) sono, nelle nuove notazioni, le equazioni fondamentali della dinamica di relatività.

5. Data la forma simmetrica delle (I), (II), (III), si riconosce subito il loro carattere invariantivo rispetto ai movimenti dell' S_4 euclideo (x_1, x_2, x_3, x_4), purchè le F_r e T_{rs} si comportino come sistemi covarianti, semplice e doppio rispettivamente. (Si constaterebbe, anzi, che tale gruppo di movimenti, a meno di una inessenziale trasformazione moltiplicativa, è il più ampio gruppo che conserva le equazioni dinamiche quando si supponga che le F_r e T_{rs} si trasformino indipendentemente, come è nella natura delle cose).

Ripassando al campo, reale il sistema (I), (II), (III), è invariante rispetto al gruppo del Lorentz, che deve necessariamente assumersi, nel caso che valga l'ipotesi $(1'_a)$, a fondamento della cinematica delle traslazioni relative uniformi. Il nuovo concetto di tempo dell'elettromagnetismo si trova così a dover essere trasportato nella meccanica.

Le trasformazioni delle grandezze reali che corrispondono alle F_r e T_{rs}, si deducono facilmente dalla covarianza di queste ultime, e coincidono, del resto, con quelle date dal Laue.

Chimica fisiologica. — *Studî sulla foglia di gelso: sulla composizione chimica della foglia al mattino e alla sera* [1]. Nota II del dott. LUCIANO PIGORINI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Nel presentare in principio dell'estate i primi risultati analitici comparativi sulla foglia di gelsi sani e affètti da *Diaspis* [2], esprimevo l'ipotesi che le percentuali alquanto basse trovate, comprese quelle della sostanza azotata, fossero dovute al fatto d'aver raccolto la foglia nelle prime ore di un mattino nuvoloso, sapendosi che « le foglie verdi sono assai più ricche di sostanze alla fine della giornata, quando sotto l'azione della luce solare hanno potuto compiere il loro lavoro di sintesi, che non allorquando un breve tempo è trascorso da quel periodo notturno durante il quale le sostanze, già fabbricate, o sono state distrutte o hanno migrato in altre parti dell'albero ».

Prima che terminasse il periodo vegetativo, ho voluto verificare nelle grandi linee il fenomeno nella stessa foglia di gelso, non con lo scopo di illustrare un paragrafo di fisiologia vegetale, ma con quello di recare un contributo alle conoscenze, finora troppo scarse e grossolane, della sostanza alimentare specifica del baco da seta.

Sulla tecnica delle esperienze in generale, è presto detto: la raccolta delle foglie fu fatta su piante del terreno, annesso all'Istituto, alla fine di belle giornate, dopo che esse avevano potuto godere ed usufruire appieno della luce solare, e al mattino quando l'oscurità della notte stava per dissiparsi. Fu fatta su rami prescelti nella stessa pianta, rami dell'annata, uguali il più possibile fra loro, il che non fu affatto difficile. La foglia portata in laboratorio veniva subito sottoposta ai processi analitici.

I due primi campioni, quelli che servirono per l'analisi, furon còlti su di un gelso varietà « Limoncina », l'uno alle ore 17 del 7 settembre, l'altro il mattino successivo, alle 5. I due rami sui quali fu fatta la raccolta apparivano, a occhio, identici: erano rami dell'annata egualmente lunghi, che dall'origine all'estremità portavano ciascuno una quarantina di foglie. Separate queste tagliandole dal picciuolo precisamente alla inserzione di questo nel lembo fogliare [3] e pesate subito (quelle della mattina furono accura-

[1] Lavoro eseguito nella R. Stazione bacologica sperimentale in Padova.

[2] L. Pigorini, *Prime ricerche comparative sulla composizione chimica della foglia di gelso affètto da Diaspis e di gelso sano* (Atti del R. Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti), Venezia, 5 luglio 1914; e « Italia Sericola », Milano, I, 1914, n. 5.

[3] Lo stesso particolare di tecnica fu usato da Schulze e Schütz nelle loro ricerche sulle variazioni delle sostanze nelle foglie di *Acer Negundo* (ved. B. Schulze e J. Schütz, *Die Stoffwandlungen in den Laubblättern des Baumes, insbesondere in ihren Beziehungen zum herbstlichen Blattfall.* Landw. Versuchs-Stat., LXXI, 1909, pag. 302).

tamente asciugate dalla rugiada, con carta da filtro), si ebbero i seguenti risultati:

Foglia	N°. delle foglie	Peso gr.
Mattutina	38	67.08
Serale	39	79.93

dai quali hò calcolato la seguente

TABELLA I.

Foglia	Peso di 100 foglie Gr.
Mattutina	176.526
Serale	204.948

Questa grande differenza fra i pesi delle foglie della mattina e della sera, per quanto a vederle sembrassero uguali, fermò la mia attenzione anche pel fatto dell'accordo di tale reperto con quello illustrato dalle cifre nella prima tabella del citato lavoro di Schulze e Schütz, dalla quale si vede che, finchè sono vive e vitali, lo stesso numero di foglie di *Acer Negundo* pesa assai più la sera che non la mattina. Volli perciò ripetere il saggio, stimando tuttavia necessario, questa volta, di tener conto, come meglio potevo, della superficie delle foglie. Il metodo usato fu quello di stendere le foglie tra due lastre di vetro, rilevarne il più fedelmente possibile i contorni su fogli trasparenti di carta di peso noto per superficie nota, ritagliare le immagini così ottenute e pesarle. Le cause d'errore sono certo molteplici, e, fra esse, quella dovuta al fatto che con tale metodo non si rileva la vera superficie delle foglie ondulate ma in certa guisa la sua proiezione su di un piano, e l'altra della difficoltà di seguire fedelmente i contorni. Tuttavia, siccome tali errori si ripetono nei singoli casi, si può con ragione supporre che i rapporti non vengano alterati in tal misura da condurre a false conclusioni. I campioni di foglia furono colti la sera del 15 settembre alle 16 e la seguente mattina alle 5, da due varietà di gelso, « Limoncina » e « Nervosa ». Dai rami prescelti spiccai 10 foglie per ciascun nodo alterno, cominciando da quella decisamente sviluppata presso l'apice e scendendo verso l'inserzione del ramo alla pianta.

I pesi delle foglie sono raccolti nel seguente quadro:

	N°. delle foglie	Foglia mattutina gr.	Foglia serale gr.
Limoncina	10	23.02	24.76
Nervosa	10	57.26	65.22

e le misura delle superfici fogliari nel seguente:

	N°. delle foglie	Foglia mattutina superficie cm².	Foglia serale superficie cm².
Limoncina	10	1095.4	11.233
Nervosa	10	3027.15	3173.0

Da questi due quadri ho calcolato il peso delle foglie per cm², secondo la tabella seguente:

TABELLA II.

Peso delle foglie per cm.²

	Foglia mattutina	Foglia serale
Limoncina	0.0210	0.0220
Nervosa	0.0191	0.0205

che starebbe a dimostrare un peso, per unità di superficie maggiore alla sera che non alla mattina, e più precisamente nel rapporto seguente:

	Rapporto: $\frac{\text{Peso foglia serale}}{\text{Peso foglia mattutina}}$
Limoncina	1,047
Nervosa	1,073

Il problema della determinazione della superficie fogliare [quella dello spessore è inaccessibile (¹)] si è presentato anche all'attenzione di Schulze e Schütz, che hanno cercato di cogliere sempre foglie aventi presso a poco la stessa superficie. Era mia intenzione di determinare meglio, e in campioni più numerosi, le variazioni del peso in rapporto alla superficie; ma per l'improvviso sopraggiungere di una stagione anormalmente rigida, la foglia dei gelsi cominciò ad ingiallire e a staccarsi, per cui ho dovuto interrompere i miei lavori.

La composizione delle foglie fu da me esaminata, per ora, solo in rapporto a quei costituenti che possono meglio farne apprezzare il valore come sostanza alimentare; e cioè: il residuo secco a 100°, l'estratto etereo, l'azoto totale, l'azoto proteico e i saccaridi. Trattandosi di foglia autunnale, ho trascurato occuparmi delle ceneri, perchè si sa che questa ne è ricchissima.

Le determinazioni che seguono furono tutte eseguite, come s'è detto, nei campioni del gelso var. « Limoncina », còlti la sera del 7 e la mattina dell'8 settembre. Il residuo secco fu determinato trinciando assai finemente

(¹) Schulze e Schütz, loc. cit., pagg. 302 e 310.

tutte le foglie, rimescolando la massa complessivamente e prendendone una porzione aliquota. Così fu fatto per la preparazione di tutti i campioni.

L'estratto etereo fu preparato col solito metodo. Anche in questo caso (come nelle ricerche sulla foglia di gelsi sani e malati di *Diaspis*) non attesi che l'etere uscisse completamente decolorato dall'estrattore. Prolungai l'estrazione per due giorni, tempo più che sufficiente per la asportazione della sostanza importante come alimento: il grasso.

L'azoto totale fu determinato col metodo Kjeldahl, e l'azoto proteico fu determinato precipitando le proteine col metodo Stutzer-Barnstein (1). Per quanto riguarda i saccaridi, è opportuna una parola di commento sul criterio e il modo di determinazione da me usati. Particolarmente importanti per l'alimentazione degli animali sono gli zuccheri semplici presenti nei mangimi e i polisaccaridi che per idrolisi ad essi hanno origine, fra i quali l'amido. Così io mi sono limitato, in queste prime prove, a determinare complessivamente gli zuccheri della foglia dopo idrolisi, salvo a tornare sull'argomento in epoca più propizia per tali ricerche. Perciò sottoposi due campioni pesati di foglia secca, e mescolati con acqua, all'azione del vapor d'acqua a 4 atmosfere in bicchieri di porcellana in autoclave, per 3 ore, secondo il metodo indicato da König e Sutthoff (2); e determinai poi col metodo Fehling gli zuccheri riduttori ottenuti, calcolandoli come glicosio. S'intende che i numeri ottenuti vanno perciò considerati (come generalmente in tutte le determinazioni simili) piuttosto nel loro valore relativo che non in quello assoluto; il che del resto è sufficiente, dato lo scopo delle presenti ricerche.

Sui dati analitici ottenuti ho calcolato la tabella seguente:

TABELLA III.

Composizione della foglia di gelso varietà Limoncina ai primi di settembre, al mattino ed alla sera.

	MATTINO		SERA	
	°/o di sostanza secca	°/o di sostanza fresca	°/o di sostanza secca	°/o di sostanza fresca
Acqua		68.419		65.156
Sostanza secca a 100° .		31.581		34.844
Estratto etereo	5.521	1.743	5.443	1.880
Azoto: totale	2.445	0.772	2.534	0.883
» proteico . . .	2.309	0.729	2.368	0.824
» non proteico . .	0.1105	0.043	0.166	0.059
Complesso dei saccaridi calcolati come glicosio	7.326	2.313	8.064	2

(1) J. König, *Die Unters. landwirt. u. gewerbl. wicht. Stoffe*, Berlin 1911, pag. 250.

(2) J. König, loc. cit., pag. 282.

Prendendo in considerazione i numeri della tabella, possiamo dire che:

1°) *La foglia analizzata ha nettamente i caratteri dalla foglia autunnale.* — Il contenuto in acqua è minore e il residuo secco è maggiore che non nelle foglie della stagione primaverile od estiva, sia che lo si raffronti colle analisi del Kellner, sia che lo si confronti con quelle da me eseguite con foglia di gelsi sani, ai primi di giugno di quest'anno. La maggior quantità di sostanza estraibile con etere (grasso) da me ora trovata, si accorda col reperto di Schulze e Schütz per le foglie di *Acer Negundo*. Nella sostanza secca di queste, l'estratto etereo. che la sera del maggio costituiva il 4,87 °/₀ della sostanza secca, arrivava al 10,86 °/₀ la sera del 6 settembre [1]. La diminuzione dell'azoto totale, dell'azoto proteico e non proteico, in confronto della foglia primaverile ed estiva, è anche assai evidente ed in accordo sia colle analisi del Kellner, sia coi reperti di Schulze e Shütz.

2°) *La foglia del gelso, come quella di altre piante, durante il giorno, sotto l'azione della luce solare, si arricchisce di sostanze organiche; e non solo di carboidrati, ma anche di grassi, di sostanza proteica e di sostanza azotata non proteica.* — Questo nostro reperto è completamente confermato da quelli di Schulze e Schütz per le foglie dell'*Acer Negundo*.

3°) *La foglia di gelso còlta sul finire della giornata fornisce un materiale più ricco di sostanze alimentari che non quella còlta al mattino.* — È logico il supporre che nei periodi primaverile ed estivo le differenze rilevate debbano essere maggiori. Noi ci auguriamo di poter continuare nella futura stagione le nostre ricerche.

[1] Schulze e Schütz, loc. cit, tabella II, pag. 313. Questi autori considerano il progressivo accumulo di grasso come il segnale di una progressiva diminuzione nell'intensità dei processi vitali delle foglie (pag. 314).

Fisiologia. — *Frequenza di cuspidi soprannumerarie nei policuspidati temporanei.* Nota III (1) del dott. A. Chiavaro, presentata dal Socio B. Grassi.

Dalle osservazioni da me fatte intorno alla *cuspide vestibolare* del primo policuspidato ed alla *quinta cuspide* del secondo policuspidato superiore temporaneo su mille bocche di bambini, *tenendo conto soltanto delle cuspidi bene sviluppate*, ho potuto trarre le seguenti statistiche, che, per quanto io sappia, sono le prime che si pubblicano in modo così completo.

Statistica sulla frequenza di una cuspide soprannumeraria sulla faccia vestibolare verso l'angolo mesiale della corona del primo policuspidato temporaneo.

Nel primo superiore destro solamente	21		su 1000
Nel primo superiore sinistro solamente	15		»
In tutti e due i superiori contemporaneamente . . .	32		»
	—	68	»
Nel primo inferiore destro solamente	9		»
Nel primo inferiore sinistro solamente	1		»
In tutti e due gl'inferiori contemporaneamente . . .	3		»
	—	13	»
Totale . . .		81	»

Statistica sulla frequenza della quinta cuspide soprannumeraria sulla faccia linguale verso l'angolo mesiale della corona del secondo policuspidato superiore temporaneo.

Sul destro solamente	21	su 1000
Sul sinistro solamente	18	»
Su tutti e due contemporaneamente	376	»
Totale . . .	415	

Come risulta dalle mie statistiche, la *cuspide soprannumeraria* dei primi policuspidati temporanei si trova con maggior frequenza nel primo policuspidato superiore che nell'inferiore e più spesso in tutti e due i primi policuspidati superiori contemporaneamente che in quello di un lato solo.

(1) V. pag. 362.

Non ho mai osservato la presenza di questa cuspide soprannumeraria bene sviluppata in tutti e quattro i primi policuspidati contemporaneamente; soltanto in un caso l'ho osservata nei superiori e nel primo policuspidato inferiore destro; nell'inferiore sinistro esisteva solo una protuberanza. In molti casi però, non inclusi nella mia statistica, porchè in essa *ho tenuto conto solamente di cuspidi bene sviluppate*, ho notato anche nei quattro primi policuspidati contemporaneamente la presenza di una specie di tubercolo rotondeggiante, situato al medesimo posto che occupa la quinta cuspide quando è presente.

Come principale caratteristica del primo policuspidato inferiore temporaneo ho potuto confermare che la sua cuspide mesio-linguale è generalmente la più sviluppata ed ha l'apice molto prominente ed aguzzo; l'ho trovato tale anche in bambini di sei anni, mentre le altre cuspidi dello stesso dente presentavano forma arrotondata, per la normale abrasione causata dalla masticazione.

Quanto alla quinta cuspide del secondo policuspidato superiore temporaneo, la mia percentuale di circa 41 sembra di molto inferiore alla percentuale di più che 90 data da Zuckerkandl, ma effettivamente è il contrario, poichè, mentre questo autore trovò la quinta cuspide bene sviluppata in 26 casi su 110, vale a dire nel 22 per cento dei casi, io la notai bene sviluppata in 415 casi su 1000, cioè nel 41 per cento circa.

La quinta cuspide ricorre molto più di frequente in tutti e due i secondi policuspidati contemporaneamente che in uno solo.

Nelle mie osservazioni ho trovato che, a differenza del primo policuspidato superiore ed inferiore e del secondo policuspidato superiore, il secondo policuspidato inferiore temporaneo conserva costantemente la sua forma tipica: esso ha sempre cinque cuspidi: tre vestibolari e due linguali.

*
* *

Quanto ho riferito sulle cuspidi soprannumerarie dei policuspidati temporanei e sulla loro frequenza fa pensare a due quesiti da risolvere:

1. Perchè la loro presenza non è costante?
2. Qual'è o qual'è stata la loro funzione?

La dentatura umana sembra in via di riduzione, specialmente nelle razze più civilizzate. È ben provato che in queste i denti si vanno riducendo di numero. Infatti nelle razze umane più basse si nota qualche volta la presenza di un quarto policuspidato (Thompson), e il terzo policuspidato è *sempre presente*, mentre nell'uomo più civilizzato non si trova che in via eccezionalissima e rudimentario il quarto policuspidato (Bolk) e comincia a diventare rara la presenza del terzo policuspidato, il quale du-

rante la sua odontiasi, nei casi in cui si sviluppa, è causa di fenomeni patologici, qualche volta gravissimi ([1]).

Aggiungo ora che *contemporaneamente alla riduzione di numero dei denti umani anche la loro forma si è andata modificando, ed il volume ne è diminuito.* Le cuspidi, che oggi chiamiamo soprannnmerarie e che troviamo così raramente, dovevano essere più comuni nei nostri lontanissimi antenati. Baume ha notato nello Scimpanzè la presenza costante di un *tuberculum molare* bene sviluppato in tutti e quattro i primi molari temporanei ([2]).

Come ho creduto di dimostrare nel mio lavoro *Ricerche sperimentali sulla morfologia fisiologica dei piccoli incisivi superiori posteriori dei conigli*, i *cinguli* dei denti anteriori superiori dell'uomo e la quinta cuspide del primo policuspidato superiore permanente hanno *funzione masticatoria e funzione protettiva della mucosa.* Aggiungo qui che io credo che la stessa funzione debbano avere la quinta cuspide del secondo policuspidato superiore temporaneo e la cuspide vestibolare dei primi policuspidati temporanei. E se le cuspidi soprannumerarie che ho notato non sono costanti in tutti i casi, ciò si deve appunto alla diminuzione di volume dei denti nelle razze umane più civilizzate.

Nell'uomo adulto il dente che più funziona è il primo policuspidato permanente, analogo al secondo policuspidato temporaneo e della stessa forma di questo. Ho già notato che la frequenza della cuspide soprannumeraria è molto maggiore nel secondo policuspidato temporaneo superiore che nei quattro primi policuspidati temporanei, ed aggiungo che in mille dentature temporanee non ho trovato alcuna irregolarità di forma nel secondo policuspidato inferiore. Ma con la sparizione della quinta cuspide del primo policuspidato superiore permanente si comincia anche a notare che il primo policuspidato inferiore permanente invece di cinque cuspidi qualche rara volta ne ha quattro: comincia a sparire la quinta cuspide, che è la disto-vestibolare. Sarebbe interessante di notare se l'assenza delle quinte cuspidi si avvera sempre nei casi, in cui è anche assente il terzo policuspidato permanente.

Concludendo, credo di potere asserire:

I. *Appena nell' 8 %₀ delle dentature temporanee si trova una cuspide soprannumeraria sulla faccia vestibolare verso l'angolo mesiale della corona del* primo policuspidato temporaneo.

II. *Solo nel 41 % delle dentature temporanee si trova una quinta cuspide soprannumeraria sulla faccia linguale verso l'angolo mesiale della corona del* secondo policuspidato superiore temporaneo.

([1]) Nelle scimmie, che con noi hanno avuto lontanissimi progenitori comuni, si trovano splendidi esemplari di quarti policuspidati bene sviluppati (Bolk).

([2]) Baume, cit. da Zuckerkandl nell'Handbuch der Zahnheilkunde di J. Scheff. pag. 104, fig. 58.

III. *Queste due* cuspidi soprannumerarie *hanno funzione masticatoria e funzione protettiva della mucosa.*

IV. *Questi nuovi fatti rientrano nei fenomeni generali di riduzione della dentatura delle razze umane più civilizzate: i denti, come era già noto, vanno riducendosi non solo di numero, ma anche di volume (riduzione della superficie masticatoria), poichè i denti a cinque cuspidi tendono a ridursi con quattro cuspidi.*

BIBLIOGRAFIA

Aeby C., *Architektur unvollkommen geteiltor Zahnwurzeln.* Arch. f. mikr., An. 1878.

Baume R., *Lehrbuch der Zahnheilkunde,* 1890.

Black G. V., *Descriptive Anatomy of the Human Teeth,* 4ª ediz. Filadelfia, 1901.

Bolk L., *Sui denti soprannumerari nella regione molare dell'uomo.* Conferenza tenuta nella Riunione della Federazione Dentaria Internazionale di Amsterdam il 30 agosto 1913. L'Odonto-stomatologia ». Napoli, n. 2. 1914.

Broomell I. N., *Anatomy and histology of the mouth and teeth,* 2ª ediz. Londra, Kebman Lmtd, 1902.

Carabelli G., *Anatomie des Mundes.* Wien, 1842.

Carabelli G., *System. Handbuch der Zahnheilkunde.* Wien, 1844.

Chiavaro A., *Alcune lezioni sulla fisiologia dei denti umani.* Roma, Tipografia Nazionale, 1914.

Chiavaro A., *Ricerche sperimentali sulla morfologia fisiologica dei piccoli incisivi superiori posteriori dei conigli.* Roma, Tip. Nazionale, 1914.

Constant T. C., *The naked-eye anatomy of the human Teeth.* Bristol, Wright and Co., an. 1905.

De Terra Paul, *Vergleichende Anatomie des menschlichen Gebisses und dèr Zähne den Vertebraten.* Jena, 1911, pag. 382.

Mühlreiter E. — *Anatomie des menschlichen Gebisses,* 2 Aufl. Leipzig, 1891.

Rousseau L. F. E., *Anatomie comparée du système dentaire chez l'homme et chez les principaux animaux.* Nouvelle édition. Paris, J. B. Baillière, 1839.

Scheff Julius, *Handbuch der Zahnheilkunde.* Wien und Leipzig, 1909.

Sömmering S. Th., *Vom Baue des menschlichen Körpers.* Frankfurt a/M., 1800, 3 Teil.

Thompson A. H., *A manual of comparative dental anatomy for dental students.* Philadelphia, The S. S. White Mfg. Co., 1899.

Zuckerkandl E., *Anatomie der Mundhöle und der Zähne.* Wien, 1891.

Chimica fisiologica. — *Sintesi della guanidoglicilglicina. — Un nuovo metodo titrimetico per lo studio dell'Arginasi. — Sulla distribuzione dell'Arginasi nel fegato e in altri organi nella serie dei vertebrati.* Note del dott. C. Clementi, pres. dal Socio Luciani.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna dà il doloroso annuncio della morte dei seguenti Soci nazionali: Giuseppe Lorenzoni, mancato ai vivi il 7 luglio 1914; apparteneva all'Accademia, per la Geografia matematica e fisica, sino dal 4 agosto 1892, (già Corrisp. per l'Astronomia dal 31 dicembre 1883);

Placido Tardy, morto il 2 novembre 1914; faceva parte (Acc. Pont. N. L.) dell'Accademia, per la Matematica, come Corrisp. sino dal 4 febbraio 1849, e come Socio nazionale dal 9 agosto 1899.

Poi, con parola commossa, lo stesso Presidente, ricorda la perdita del Socio Amministratore prof. Gatti e le benemerenze di quest'ultimo che per quattordici anni dedicò le sue cure agli interessi economici dell'Accademia; dà inoltre la triste notizia testè pervenuta della morte del Socio sen. Finali, del quale sarà detto doverosamente nella Classe delle scienze fil., stor. e nat.

Il Socio E. Millosevich legge la seguente Commemorazione del Socio nazionale Giuseppe Lorenzoni.

Nei primi mesi del 1872 ebbi il bene di conoscere da vicino Giuseppe Lorenzoni, allora giovane non ancor ventinovenne, perocchè vedeva egli la luce a Rolle di Cison, nella provincia di Treviso, il 10 luglio 1843.

Un contatto, anche se rispettoso e di breve durata, mi bastò per ammirare in lui un'anima limpida e quindi una coscienza scientifica purissima; e già da quel momento provai una delicata invidia per quei giovani che già lo avevano e avrebbero potuto averlo educatore e maestro, dacchè Giovanni Santini, allora direttore dell'Osservatorio di Padova, lo scelse, fin dal novembre del 1863, quale assistente, mentre coglieva la laurea in ingegneria nel luglio dell'anno seguente. Un po' più tardi, dietro proposta del suo direttore, che di lui esprimevasi in modo assai lusinghiero, otteneva l'incarico regolare delle lezioni di astronomia. Proprio nel 1872 Giuseppe Lorenzoni veniva nominato professore straordinario; contava allora il Santini ben 85 anni d'età, e però è ben lecito di pensare che tutto il carico delle lezioni e dei servizi nell'Osservatorio pesasse sul giovane astronomo, che godeva la stima, senza limiti, del suo direttore.

Questi moriva il 26 giugno 1877, nella gravissima età di novant'anni e mezzo; era entrato in qualità di astronomo aggiunto all'Osservatorio di Padova in pieno regno italico, nel novembre del 1806.

Nel 1878 il nostro Lorenzoni veniva nominato direttore della Specola e professore ordinario d'astronomia della Regia Università di Padova, cariche che occupò fino a circa due anni or sono, nel qual tempo le sofferenze

fisiche lo obbligarono a chiedere la giubilazione, mentre i colleghi di Facoltà opposero dolce ma assidua e non efficace resistenza. Precoce vecchiaia aveva risparmiato la bella intelligenza, ma offeso il corpo; e pur troppo improvvisamente se ne moriva all'inizio del 7 luglio 1914, lasciando nel più profondo dolore la gentile sua signora, che gli fu compagna fedele fino dal 1866 e affettuosa soccorritrice durante le sue sofferenze; al dolore di lei si associarono i parenti tutti, gli allievi, i colleghi e gli amici, poichè lo spirito mite, il candore della sua anima, il suo elevato sentimento religioso in connubio felice coll'amore verso la patria, l'alta coscienza scientifica, la profonda coltura astronomica e geodetica, l'attitudine didattica, in una parola un mirabile equilibrio nelle sue facoltà, determinava, anche in coloro che non erano o non furono direttamente da lui beneficati, un senso irresistibile d'avvicinamento, di viva simpatia e di durevole ricordo.

Non era Lorenzoni uno spirito brillante, un facile oratore; no: era uno studioso di mente acuta e di una così alta coscienza dei suoi obblighi che gli fu stimolo incessante per acquistare un'intensa coltura e per impartire corsi mirabili di precisione e svariati negli argomenti e astronomici e geodetici, avendo tenuto per più di tre lustri anche l'incarico dell'insegnamento della geodesia nella Regia Università di Padova. E alla geodesia in modo speciale rese il nostro amato collega servizî importanti e duraturi.

Nella Commissione italiana per la misura del grado, fino dal 1873 noi lo troviamo presente; rappresentava il suo direttore, carico d'anni, ma vigile affinchè la Specola patavina concorresse insieme con le altre nelle determinazioni astronomiche di coordinate terrestri e di allineamenti azimutali; quando poi assunse la direzione dell'Osservatorio, cioè nel 1878, come da primi dissi, il nostro collega veniva nominato membro effettivo della Commissione prefata. Mi sovvengono alcune delle precipue benemerenze di lui nella geodesia. Ricordo le determinazioni azimutali a Padova e alla stazione geodeto-astronomica di Lecce, la latitudine di questa, le differenze di longitudine astronomica di Padova con stazioni a questa collegate, le istruzioni ai giovani, suoi allievi o no, quando si trovavano impegnati in lavori geodetici collettivi, così che anche nei tre ultimi collegamenti in longitudine di monte Mario con Padova, Milano e Napoli, direttamente o indirettamente, fu ben benefica l'opera sua. Dove poi eccellono i suoi meriti in geodesia è nel problema della determinazione dell'intensità della gravità in Italia; è lecito anzi di affermare che chi avviò il problema ad una pratica soluzione per il nostro paese è Lorenzoni, donde poi ebbesi una coorte di valorosissimi cooperatori in questo ramo della geodesia così scientificamente importante per le alte concezioni della figura del geoide. Nel 1880 Lorenzoni formula un piano concreto di lavori riguardanti il problema in questione, premettendo notizie storiche intorno alle principali ricerche sulla lunghezza del pendolo compiute fra il 1860 e il 1880. Qui, per opportuna

incidenza, piacemi far notare che, quando lo stimasse opportuno, il nostro collega gradiva di premettere alla trattazione d'un problema quanto sapevasi della storia di esso; con che, se da un lato rendeva il dovuto omaggio all'opera dei predecessori, raggiungeva maggiore efficacia didattica, anche in questo mostrandosi maestro e, ad un tempo, educatore.

Ma ritornando al problema della determinazione della gravità in Italia, ricordo che egli si recò a Monaco, dove prese parte alle discussioni che dovevano condurre ad uniformità di strumenti e metodi; e qualche tempo dopo egli eseguiva all'Osservatorio di Padova, coll'apparato di Repsold, le sue classiche esperienze tendenti a determinare la lunghezza del pendolo semplice a secondi. La nostra Accademia pubblicava appunto l'importantissima Memoria letta nella seduta del 22 gennaio 1888.

La Memoria, che occupa ben 240 pagine del nostro formato, con nove tavole litografate, dividesi in tre parti: la parte teorica; una parte che si occupa del luogo d'osservazione, degli strumenti e degli errori di essi, ed una terza nella quale vi è tutto il grande lavoro d'osservazione e di riduzione. Lorenzoni perveniva al risultato che per Padova, a metri 19 d'altitudine, la lunghezza del pendolo semplice che batte i secondi è

$$993^{mm}\,547^{\mu},7 \pm 4^{\mu},5\ ,$$

in accordo completo col valore che gli risultava riducendo a Padova, col coefficiente di Helmert, i valori ottenuti in cinque altre stazioni; donde la conclusione « non esservi sensibili anomalie di gravità a Padova ». In quanto poi a determinazioni di gravità relativa, egli ne fece cogli apparati pendolari di Sterneck e di Defforges, e proprio ultimamente ideò un nuovo supporto bipendolare a recipienti pneumatici.

Quantunque l'astronomia di posizione abbia occupato il nostro collega in una maniera relativamente secondaria, abbiamo tuttavia di lui osservazioni delle comete II 1873, III 1880, I 1882 e IV 1889; osservò al meridiano di Padova, nei primi anni di sua carriera, Saturno, Urano e Marte, e al meridiano e all'equatoriale alcuno dei grossi pianetini che si scoprivano fra il 1867 e 1869. Troviamo osservazioni sue a Padova di eclissi di sole, là parziali, del 26 maggio 1873, del 19 agosto 1887, del 17 giugno 1890, del 6 giugno 1891, e del 28 giugno 1908; inoltre, una buona serie di occultazioni di stelle per la luna, il passaggio di Mercurio sul sole del 4 novembre 1907, ecc. ecc.

Fino dai primi anni del suo ingresso nell'Osservatorio, pur occupato essendo nei servizi correnti di quello e nella assistenza al corso di lezioni che Santini ancora impartiva, per incarico di questo riduceva al 1860,0 le osservazioni di stelle che Virgilio Trettenero aveva fatte (e furono le ultime, chè spegnevasi in giovane età il 23 maggio 1863) al cerchio meridiano di Padova nella zona compresa fra 0° e 3° di declinazione australe;

il qnale catalogo e gli altri quattro pubblicati in precedenza resero al loro tempo segnalati servigi all'astronomia di posizione.

Angelo Secchi e Lorenzo Respighi furono i primi in Italia ad approfittare della scoperta di Janssen e di Lockyer, raccogliendo copiosa ed apprezzata mèsse di osservazioni spettroscopiche solari, donde l'opportunità di un'intesa fra gli osservatorî nostri, e la creazione, per opera di Secchi e di Pietro Tacchini, della Società degli spettroscopisti italiani.

Giuseppe Lorenzoni si interessò vivamente di simili ricerche; fu tra i membri fondatori della predetta Società; e i saggi che egli ci ha lasciati in questo campo, ci autorizzano a deplorare che obblighi più pressanti e anche insufficienza di mezzi abbiano influito a che non perseverasse nelle ricerche di fisica solare, per le quali egli aveva acquistata una soda preparazione teorica e pratica.

Già il 22 dicembre 1870 a Terranova in Sicilia osservò l'eclisse di sole, che là fu totale, usando lo spettroscopio di Hofmann, del quale efficacissimo procedimento d'osservazione si valse anche per osservare l'eclisse, a Padova parziale, del 26 maggio 1873, sopraricordato, discutendo poscia i risultati delle osservazioni fatte colà e a Roma.

Alcune sue Note, nei primi volumi delle Memorie della Società degli spettroscopisti italiani, riguardanti le osservazioni spettrali della cromosfera e, in modo speciale, quelle fatte sopra alcune righe lucide dello spettro cromosferico solare, ebbero, per il tempo in cui vennero fatte, eccezionale importanza, e di esse s'interessarono illustri spettroscopisti stranieri.

Approfittando della coltura teorica che sugli strumenti ottici possedeva, il nostro collega scrisse la ricerca che ha per titolo: « Di un mezzo atto a rendere visibile tutta in una volta una imagine monocromatica completa della cromosfera e delle protuberanze solari al lembo colla costruzione di lenti *ipercromatiche*, sia da collocare davanti a l'oggettivo, sia da costituire uno spettroscopio *lenticolare* a visione diretta ».

Io ho fatto capo, proprio alla sfuggita, a tre campi della scienza, nei quali si svolse la sua attività; non ho neppur accennato a ricerche pazienti e accuratissime per assegnare qualche costante climatica patavina; ma, a mio avviso, hanno un'importanza eccezionale le pubblicazioni di carattere didattico, perchè da esse appare l'intima conoscenza, che egli aveva, delle questioni che si propose di trattare, donde lo sforzo, sempre coronato da felice successo, di pervenire alla esposizione delle teorie con mezzi che raggiungessero il fine nel modo più semplice, più perspicuo e cogli strumenti di calcolo bastevoli all'uopo. Aggiungi che qualcuna delle sue pubblicazioni, mentre ha un carattere squisitamente didattico, è un vero contributo scientifico. Cito ad es. la ricerca sulla direzione nello spazio della cometa III 1874, quale è, in sintesi definitiva, esposta nell'Appendice al volume V delle Memorie della Società degli spettroscopisti italiani; e l'altra, che tro-

vasi nell' Appendice al volume VIII di detta pubblicazione, col titolo: *Sul calcolo dell'altezza del mercurio in un pendolo a compensazione.*

È un gioiello didattico la pubblicazione che ha per titolo: *Dimostrazione delle formole di precessione e di nutazione,* dove le equazioni di Euler per il moto di rotazione di un corpo intorno ad un punto sono date con metodo trigonometrico, e con procedimenti quasi del tutto geometrici l'autore rende conto e giustifica il complesso fenomeno dei moti dell'asse di rotazione della terra nello spazio.

Nel gruppo dei lavori di carattere didattico ricordo, fra gli altri, la Memoria che intitolasi: *Sulle formole fondamentali della trigonometria sferica e su quelle che servono per il calcolo della parallasse nelle coordinate di un astro*; così pure l'altra: *Della determinazione delle coordinate angolari mediante gli strumenti astronomici, e, in particolare, sullo strumento dei passaggi.* Tipica poi, per sapore storico e analitico, è la Nota: *Sulle librazioni apparenti della luna.*

Nel campo poi strettamente orbitale trovo una Nota nelle « Astronomische Nachrichten », nella quale rivendica ad Annibale De Gasparis un metodo per tener conto, nel calcolo delle distanze geocentriche ed eliocentriche di un pianeta o di una cometa, di tutti i termini fino al quarto ordine incluso rispetto agli intervalli di tempo, metodo che, come Lorenzoni dice, così innestasi naturalmente su quello di Encke da doversi denominare « metodo Encke - De Gasparis ». Finalmente, alcuni anni or sono, rimaneggiò, a scopo didattico, la esposizione dei metodi per correggere gli elementi d'un'orbita come sono dati da Bauschinger, sia che sia usato il procedimento così detto dei quozienti differenziali, sia che si faccia intervenire il metodo della variazione delle distanze nel modo esposto dall'attuale direttore dell'Osservatorio di Strassburg.

Amò Lorenzoni il suo Osservatorio come un padre ama il figliuolo; curò la vecchia suppellettile strumentale e ne fornì di nuova; diede incremento e ordinò mirabilmente la biblioteca, e onorò in più forme i suoi predecessori.

L'insigne nostro collega venne altamente apprezzato negli àmbiti scientifici; tenne per un biennio la presidenza del R. Istituto veneto; fin dal 1892 fu Socio nazionale nella sezione di geografia fisica nella nostra Accademia; apparteneva alla Società dei XL fino dal 1895; era membro di Accademie, Società ed Istituzioni scientifiche italiane e straniere; senonchè la eccezionale sua modestia e la semplicità della sua anima influirono perchè negli ambienti non scientifici passasse, non dirò inosservato, ma certamente non designato. Ma ben lo designa la storia dell'astronomia italiana come i più benefico maestro dell'ultimo quarantennio.

Il Socio Viola legge una Commemorazione del Socio straniero professore Enrico Rosenbusch.

Questa Commemorazione sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Il Presidente Blaserna comunica che hanno ringraziato l' Accademia per la loro recente elezione: i Corrispondenti: Galeotti e Sacco; i Soci stranieri: Backlund, von Brill, von Goebel, e Planck.

Lo stesso Presidente annunzia che alla seduta assiste il Socio straniero prof. Carlo Richet.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Presidente Blaserna presenta il V volume dell'opera di S. M. il Re: *Corpus Nummorum italicorum*, fatto inviare in dono all'Accademia da S. M.; questo volume si occupa delle zecche minori della Lombardia.

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni giunte in dono richiamando l'attenzione dei Colleghi su due volumi di *Ricordi* del Socio sen. Capellini, e altre pubblicazioni dei Soci Pirotta, Baccarini, Berlese, Issel, Wilamowitz-Moellendorff e Van de Sande Bakhuyzen. Segnala inoltre una Memoria a stampa intitolata: *Origines et but du Comité Royal Thalassographique italien*; varî lavori del prof. Eredia; un'opera del dott. Dalgado riguardante il clima e l'igiene del Portogallo; e infine le pubblicazioni fatte dall'Associazione chimica industriale di Torino, in occasione delle onoranze tributate ad Ascanio Sobrero, e una medaglia coniata in ricordo delle onoranze stesse, della quale il Presidente Blaserna ha fatto dono all'Accademia.

Il Corrisp. Reina, a nome anche del prof. Guarducci, offre la pubblicazione: *Azimut assoluto del segnale trigonometrico di Monte Soratte sull'orizzonte di Monte Mario (Roma), determinato negli anni 1898-1904-1906 e 1909*, dandone notizia.

CONCORSI A PREMI

Il Presidente Blaserna, propone che l'assegnazione del premio della « Fondazione Cannizzaro », a causa del suo carattere internazionale e delle attuali condizioni politiche dell' Europa, sia prorogata di un anno.

Il Socio Paternò appoggia tale proposta che è approvata dalla Classe.

COMUNICAZIONI VARIE

Il Socio Volterra rammenta la recente scomparsa del prof. G. B. Guccia, di cui ricorda le benemerenze negli studî matematici, non soltanto pel valore scientifico del defunto, ma anche per la fondazione del Circolo matematico di Palermo che il Guccia seppe far assurgere a grande importanza colla pubblicazione del *Bollettino*, in cui apparvero lavori fondamentali.

Il Socio Paternò si unisce ai sentimenti di cordoglio espressi dal Collega Volterra, ed aggiunge parole di vivissimo rimpianto per la morte del prof. Guccia.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta dell' 8 novembre 1914.

Amodeo F. — Uno sguardo al secolo in cui visse Galileo Galilei. (Estr. dal vol. XLIV d. « Atti dell'Accad. Pontaniana »). Napoli, 1914. 8°.

Angelitti Ph. — Iterum de principio medii arithmetici (Abdr. aus den « Astr. Nachr. » Nr. 4737, B. 198). s. l., f. v.

Antoniazzi A. — Giuseppe Lorenzoni. (Cenno necrologico). Padova, 1914. f. v.

Baccarini P. — L'Istituto botanico di Firenze dal 1900 al 1913: Relazione. Firenze, 1914. 8°.

Barduzzi D. — Del metodo Galileiano nelle scienze mediche. (Estr. dagli « Atti della Soc. ital. per il progr. delle scienze », 1913). Roma, 1914. 8°.

Barduzzi D. — La storia delle scienze mediche e naturali nella cultura universitaria. (Estr. dalla « Riv. di storia critica delle scienze mediche e naturali », an. V). Grottaferrata, 1914. 8°.

Barduzzi D. — Prelezione al corso libero di storia critica delle scienze mediche. (Estr. dalla « Riv. di storia critica delle scienze mediche e naturali », an. IV). Grottaferrata, 1913. 8°.

Battaglia M. — Contributo allo studio della tubercolosi pseudo-neoplastica, o fibro-epitelioide. (Estr. dagli « Annali di medicina navale e coloniale », vol. I). Roma, 1914. 8°.

Berlese A. — Intorno alla riproduzione ed al dimorfismo sessuale negli insetti. (Estr. dal « Redia », vol. IX). Firenze, 1914. 8°.

Bottini A. — Muschi d'Italia, I, Bibliografia. Pisa, 1914. 8°.

Capellini G. — Ricordi. Vol. I, 1833-1860; vol. II, 1860-1888. Bologna, 1914. 8°.

Cavasino A. — Studio sintetico sui periodi delle onde sismiche da un decennio d'osservazioni eseguite nel R. Osservatorio geodinamico di Rocca di Papa. (Estr. dal « Bollett. della Soc. sismol. italiana », vol. XVII). Modena, 1913. 8°.

Dalgado D. G. — The climate of Portugal and on its Health Resorts. Lisbon, 1914. 8°.

Eredia F. — L'organizzazione del servizio dei presagi del tempo in Italia. (Estr. d. « Riv. meteorico-agraria », an. XXXV, n. 29). Roma, 1914. 8°.

Eredia F. — La nebulosità in Italia (Estr. dagli « Annali del R. Ufficio centr. di meteorologia e geodinamica », vol. XXXV, parte 1ª). Roma, 1914. 8°.

Gay F. P. — Studies on the locus of antibody formation. (Repr. from the « Transaction of the Fifteenth International Congress on hygiene and demografy, 1912 »). Washington, 1913. 8°.

Giordano F. — In memoria dell' ing. Girolamo Beltrami. Cremona, 1914. 8°.

Giordano F. — Le risultanze del concorso di motocoltura di Parma, 1913, in rapporto alle condizioni dell'Agro romano. Relazione. Milano, 1914. 8°.

Giordano F. — La motocoltura ad Arras e a Grignon nell'ottobre 1913. Relazione. Roma, 1914. 8°.

Issel A. — La villetta di Negro e il museo geologico. Genova, 1914. 8°.

Marchese De Luna G. — Alcune osservazioni sulla inoculazione del vaccino e sulla immunità pel vaiuolo con essa conferita. (Estr. dall' « Ufficiale sanitario », an. XII). Napoli, 1899. 8°.

Marchese De Luna G. — Conservazione dei preparati microscopici dei sedimenti urinarî a fresco. (Estr. dalla « Gazz. medica lombarda », an. LVII). Milano, 1898. 8°.

Marchese De Luna G. — Cristalli d'ossalato d'urea nell'orina umana. (Estr. dalla « Gazz. medica di Roma », 1913). Frascati, 1913. 8°.

Marchese De Luna G. — Sulla solidità delle feci nelle febbri tifoidee. (Estr. dal « Corriere sanitario », Milano). s. l. nec. d. 8°.

Marchese De Luna G. — Ricerche micrografiche e statistiche sulle feci dei ricoverati: prima centuria. (Estr. della « Clinica medica italiana », 1906). Milano, 1906. 8°.

Marchese De Luna G. — L'elmintiasi in rapporto alla tolleranza intestinale. (Estr. dalla « Gazz. degli ospedali e delle cliniche », an. 1900). Milano, 1900. 8°.

Marchese De Luna G. — Alcoolismo ed elmintiasi. (Estr. dalla « Gazz. degli ospedali e delle cliniche », 1908). Milano, 1908. 8°.

Marchese De Luna G. — Sulla durata media della vita umana. (Estr. dalla « Rivista medica », an. XXI). Milano, 1913. 8°.

Marchese De Luna G. — Per la trasmissione elettrica della visione (telefoto). (Estr. dalla « Rivista medica », an. XXII), Milano, 1914. 8°.

Marchese De Luna G. — La clinica medica italiana. (Continuazione dell'Archivio di clinica medica e rivista clinica). (Estr. dalla « Clinica medica », 1898). Milano, 1898. 8°.

Marchese De Luna G. — Contro la tubercolosi. (Estr. dalla « Gazzetta degli ospedali e delle cliniche », an. 1899). Milano, 1899. 8°.

Marchese De Luna G. — Sulla denunciabilità dei casi di tubercolosi. (Estr. dal giornale « Il Corriere sanitario »). Milano, 1897. 8°.

Marchese De Luna G. — La questione ospedaliera. Messina, 1904. 8°.

Marchese De Luna G. — Un caso di ernia ombelicale congenita del periodo embrionario. (Estr. dalla « Gazz. degli ospedali e delle cliniche », 1895). Milano, s. d 8°.

Marchese De Luna G. — Il brivido febbrile. (Estr. dal « Policlinico », 1905). Roma, 1905. 8°.

Marchese De Luna G. — Relazione sanitaria dell'epidemia a Scaletta Zanclea, nei mesi di giugno-ottobre 1898. (Estr. dall' « Ufficiale sanitario », an. XII). Napoli, 1899. 8°.

Marchese De Luna G. — La atonia intestinale. (Estr. dalla « Gazz. medica di Roma », 1914). Frascati, 1914. 8°.

Marchese De Luna G. — Le concause in tema d'infortunio. (Estr. dal « Mese terapeutico », an. VIII). Torino, 1913 8°.

Marchese De Luna G. — Un caso di avvenelamento acuto per sublimato corrosivo seguìto da guarigione. (Estr. dal « Corriere sanitario »). Milano, 1898. 8°.

Marchese De Luna G. — Anemie e loro cura. (Estr. dalla « Rivista medica », an. XV). Milano, 1907. 8°.

Marchese De Luna G. — Sulla pretesa tossicità delle sostanze nervose. (Estr. dalla « Gazz. degli ospedali e delle cliniche », an. 1894). Milano, 1894. 8°.

Marchese De Luna G. — Un caso di angina di Ludwig (flemmone sottolinguale). (Estr. dalla « Gazz. degli ospedali e delle cliniche », an. 1899). Milano, 1899. 8°.

Marchese De Luna G. — Liquidazioni d'indennità per gli infortunî sul lavoro. (Estr. dalla « Gazz. degli ospedali e delle cliniche », an. 1910). Milano, 1910, 8°.

Marchese De Luna G. — Misura della guaribilità, e relativa indennità dei morbi dipendenti da infortunio sul lavoro. (Estr. dalla « Gazz. degli ospedali e delle cliniche », 1913). Milano, 1913. 8°.

Marchese De Luna. — Influenza delle malattie preesistenti agli infortunî sulla misura della indennità. (Estr.

dalla « Rivista medica », an. XXI). Milano, 1913 8°.

Marchese De Luna G. — Intorno ad una questione di segreto medico. (Estr. dalla « Gazz. degli ospedali e delle cliniche », an. 1895). Milano, 1895. 8°.

Marchese De Luna G. — Paralisi multiple ed elmintiasi. (Estr. dalla « Gazzetta degli ospedali e delle cliniche », an. 1902). Milano, 1902. 8°.

Marchese De Luna G. — Emicorea ed elmintiasi. (Estr. dalla « Gazz. degli ospedali e delle cliniche », a. 1902). Milano, 1902. 8°.

Marchese De Luna G. — Epilessia ed elmintiasi (Estr. dal « Supplemento al Policlinico », 1901). Roma, 1901. 8°.

Marchese De Luna G. — Considerazioni su di un caso di febbre tifoidea grave complicata a phlegmatia alba dolens. Guarigione. (Estr. dal « Supplemento al Policlinico », an. 1900). Roma, 1900. 8°.

Marchese De Luna G. — La setticoemia criptogenetica. (Estr. dalla « Gazzetta degli ospedali e delle cliniche », an. 1908). Milano, 1908. 8°.

Marchese De Luna G. — Ittero infettivo pleiocromico a ricadute (morbus Weil). (Estr. dalla « Gazzetta degli ospedali e delle cliniche », an. 1903). Milano, 1903. 8°.

Marchese De Luna G. — Considerazioni generiche sul funzionamento di un ospedale. Messina, 1902. 8°.

Margerie (de) Emm. — La carte internationale au millionième et la Conférence de Paris, 10-18 déc. 1913. (Extr. des « Annales de géographie », tom. XXIII). Paris, 1914. 8°.

Meli R. — Circa un nuovo giacimento di filliti esistenti sotto un banco di tufo vulcanico bigio presso Onano nel circondario di Viterbo. (Estr. dal « Boll. della Soc. geol. ital. », vol. XXXIII). Roma, 1914. 8°.

Memorie scelte di Ascanio Sobrero. Torino, 1914. 8°.

Onoranze centenarie ad Ascanio Sobrero, 31 maggio 1914. Torino, 1914. 8°.

Origine et buts du Comité royal thalassographique italien (R. Comit. talassografico italiano). Venezia, 1914. 8°.

Pascal A. — Girolamo Saccheri nella vita e nelle opere. (Estr. dal « Giorn. di matematiche di Battaglini », vol. LII). Napoli, 1914. 8°.

Passerini N. — Composizione immediata del granturco nostrale nei suoi rapporti colla etiologia della pellagra. (Estr. dagli « Atti della R. Accad. dei georgofili », 5ª ser., vol. XI). Firenze, 1914. 8°

Pirotta R. — Organicazione ed organizzazione. (Estr. da « Bios », vol. I). Bologna, 1913. 8°.

Pirotta R. — Commemorazione del socio stran. Edoardo Straburger (Estr. dai « Rend. della R. Accad. dei Lincei »: Classe di sc. fis., vol. XXII). Roma, 1913. 8°.

Pirotta R. — L'alternanza di generazioni nelle piante inferiori. (Estr. da « Riv. di sc. natur. 'Natura' », vol. V). Pavia, 1914. 8°.

Pirotta R. — L'ereditarietà della fasciazione nella « Bunias orientalis L. »: prima serie di osservazioni, tav. III-VII. (Estr. dagli « Annali di botanica », vol. XII). Roma, 1914. 8°.

Reyes C. — Guarigione radicale e permanente del « gozzo » in tutte le sue varietà. Palermo, 1914. 8°.

Schumann R. — Ueber die Lotabweichung am Laaerberg bei Wien. Wien, 1914. 8°.

Silvestri F. — Contributo alla conoscenza dei termitidi e termitofili dell'Africa occidentale: I, Termitidi. (Estr. dal « Boll. del laboratorio di zoologia generale e agraria », vol. IX). Portici, 1914. 8°.

Silvestri F. — Prime fasi di sviluppo del « Capidosoma Buyssoni (Mayr) », imenottero calcidide. (Abdr. aus « Anatomischer Angeiger », 47 Band.). Jena, 1914. 8°.

Teodoro G. — Sui tubi malpighiani dei Lecanini. (Estr. dal « Redia », vol. X). Firenze, 1914. 8°.

Vecchione F. — Nuova risoluzione grafica del problema di Delo, e sue applicazioni. Nola, s. d. 8°.

Vinciguerra D. — Sull'opportunità di una esplorazione oceonografica del Mediterraneo, nell' interesse della pesca marittima. (Estr. dal « Boll. d. Soc. geogr. ital. », fasc. IX). Roma, 1918. 8°.

Wilamowih-Möllendorf M. — Zwei Reden Krieges Anfang die geschichtlichen Ursachen des Krieges. Berlin, 1914. 8°.

(*) Questa Commemorazione sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta dell' 8 novembre 1914.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Segue in terza pagina.

(*) Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.
(**) Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 2 dicembre 1914.* N. 10.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 22 *novembre* 1914.

Volume XXIII.° — Fascicolo 10°

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 22 novembre 1914.

F. D' Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica matematica. — *Sul regime variabile del calore raggiante: Dimostrazioni* [1]. Nota del Socio T. Levi-Civita.

6. — Impostazione del calcolo della energia totale U.

Specificando, diciamo: Energia totale, la quale si trova ad un dato istante t entro un generico campo S del mezzo, ben si intende allo stato di energia raggiante, cioè viaggiante in tutte le possibili direzioni con velocità c.

Il calcolo si imposta come segue:

Tutta l'energia in questione

o è penetrata in S passando attraverso un qualche elemento $d\sigma$ del contorno;

ovvero è stata emessa da un qualche elemento dS del campo.

Nell' uno e nell'altro caso essa uscirà poi dal campo attraverso un qualche elemento $d\sigma'$. La si prenderà in considerazione tutta quanta, senza duplicati, associando in tutti i modi possibili gli elementi *di partenza* ($d\sigma$ ovvero dS) coi $d\sigma'$ *di uscita, coll'avvertenza che il frapposto cammino sia tutto interno al campo.* Se il contorno σ di S è convesso, quest'ultima

[1] Cfr. la Nota *Sul regime* ecc.: *Premesse e risultati,* inscritta nel precedente fascicolo di questi Rendiconti, pp. 371-379.

condizione si trova automaticamente soddisfatta; in generale vi si ottempera, limitandosi a considerare, sopra ogni raggio spiccato da un elemento di partenza, il punto in cui, *per la prima volta*, esso esce dal campo.

Esaminiamo separatamente i due contributi: V dei varî $d\sigma$, e W dei varî dS.

7. — Espressione dell'addendo V.

Fissiamo una coppia $d\sigma, d\sigma'$, e occupiamoci dell'energia che, avendo attraversato $d\sigma$, si trova in viaggio, all'istante t, fra $d\sigma$ e $d\sigma'$. Si tratta, in tal caso, di energia inviata da $d\sigma$ entro il cono elementare che proietta $d\sigma'$ da $d\sigma$ (ossia, a meno di infinitesimi d'ordine superiore, da un punto qualunque di $d\sigma$).

Dicansi: P e P' due punti rispettivamente appartenenti a $d\sigma, d\sigma'$; x, y, z e x', y', z' le loro coordinate; r la loro distanza; n, n' le normali al contorno in P, P'; Q un punto generico del segmento PP'; s la distanza $\overline{PQ}$; $\widehat{nr}$ l'angolo, in P, di n col raggio vettore che va da P a P'; $\widehat{n'r}$ l'angolo, in P', di n' col raggio vettore che va da P' a P, *necessariamente acuti*, dacchè si suppone che $d\sigma$ sia un elemento di partenza e $d\sigma'$ un elemento di uscita; $d\Omega$ l'ampiezza del cono elementare che proietta $d\sigma'$ da P, ossia

$$d\Omega = \frac{d\sigma' \cos \widehat{n'r}}{r^2}.$$

Nella porzione di questo cono, la cui distanza dal vertice P è compresa fra s e $s + ds$, sarà contenuta, all'istante t, energia partita da σ con debita anticipazione, e precisamente, c essendo la velocità, fra gli istanti $t - \frac{s}{c}$ e $t - \frac{s + ds}{c}$, il che implica « durante il tempuscolo $\frac{ds}{c}$ ».

Attesa la definizione di G (§ 1), la detta energia ammonterà, *in partenza*, a

$$G \, d\sigma \, d\Omega \frac{ds}{c},$$

dove G si riferisce a $d\sigma$, alla direzione che va da P a P' e all'istante $t - \frac{s}{c}$. *In arrivo* (dopo essere stata sottoposta all'azione assorbente del mezzo per un tratto di lunghezza s), a una frazione f di quanto era in partenza, ossia a

$$f \, G \, d\sigma \, d\Omega \frac{ds}{c}.$$

La funzione f vale $e^{-\alpha s}$ nel caso tipico del regime stazionario a temperatura

costante. In generale (α potendo variare col posto e col tempo) l'espressione di f è più complicata. A noi basta tuttavia ritenere che si tratta di una funzione continua, positiva per sua natura e ≤ 1, la quale si riduce all'unità per $s=0$.

Sommando rispetto ai varî ds, cioè integrando l'espressione precedente rispetto ad s fra 0 ed r, si ha, in base alla (1),

$$\frac{1}{c}\, d\sigma\, d\Omega \cos\widehat{nr} \int_0^r \mathrm{H}\left(t-\frac{s}{c}\right) f\, ds\,,$$

in H essendosi preso in evidenza l'istante, e sottointendosi che si tratta del punto P e della direzione P$\longrightarrow$P′ (vogliam dire di un elemento superficiale, spiccato da P normalmente ad r, con referenza al passaggio d'energia verso P′).

L'integrale

$$\int_0^r \mathrm{H}\left(t-\frac{s}{c}\right) f\, ds\,,$$

considerato come funzione del suo limite superiore r, può, collo sviluppo di Taylor arrestato al secondo termine, essere posto sotto la forma

$$r(\mathrm{H}+r\Phi)\,,$$

dove H si riferisce all'istante t (nonchè, ben si intende, al punto P e alla direzione P$\longrightarrow$P′), e Φ *ha un limite superiore finito* (tale ritenendosi quello di $\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial t}$ al variare comunque di P , P′ e di t, nel campo e nell'intervallo di tempo che si considerano).

Il contributo elementare della coppia $d\sigma$, $d\sigma'$, sostituito per $d\Omega$ il suo valore $\frac{d\sigma' \cos\widehat{n'r}}{r^2}$, assume così l'espressione

$$\text{(8)} \qquad \frac{1}{c}\, d\sigma\, d\sigma' \frac{\cos\widehat{nr}\cos\widehat{n'r}}{r}\{\mathrm{H}+r\Phi\}\,.$$

La direzione P$\longrightarrow$P′ ha per coseni direttori $\frac{x'-x}{r}$, $\frac{y'-y}{r}$, $\frac{z'-z}{r}$. Sarà quindi, in base alla (3),

$$\mathrm{H}=\mathrm{K}-k\sum\frac{\partial \mathrm{K}}{\partial x}\frac{x'-x}{r}\,,$$

il simbolo Σ indicando la somma del termine scritto cogli altri due che si ottengono da esso per sostituzione delle lettere x , x', con y , y' e z ; z'. Le funzioni K , k , $\frac{\partial \mathrm{K}}{\partial x}$, $\frac{\partial \mathrm{K}}{\partial y}$, $\frac{\partial \mathrm{K}}{\partial z}$, che compariscono nel secondo membro, si

riferiscono, naturalmente, al punto P. Giova introdurre un punto M, scelto a piacimento entro S e fisso al variare di P. Si ha, identicamente,

$$H = \mathfrak{H} + \eta \tag{9}$$

con

$$\mathfrak{H} = K_M - \sum \frac{x'-x}{r}\left(k\frac{\partial K}{\partial x}\right)_M, \tag{10}$$

e

$$\eta = (K_P - K_M) - \sum \frac{x'-x}{r}\left\{\left(k\frac{\partial K}{\partial x}\right)_P - \left(k\frac{\partial K}{\partial x}\right)_M\right\},$$

l'indice (M o P) essendo apposto ad una funzione dei punti di S per specificare il punto in cui va preso il valore della funzione.

Ritenuta la funzione K finita e continua, insieme con le sue derivate di spazio prime e seconde, e altresì la $k(K)$ insieme con la sua derivata prima rapporto all'argomento K, si può manifestamente, mercè applicazione dello sviluppo di Taylor arrestato dopo il primo termine, attribuire ad η la forma

$$\eta = \overline{PM} \, . \, \varphi ,$$

φ designando, come già Φ, una funzione che ha limite superiore finito, qualunque siano P, P' e t.

Ove si introduca la massima corda l del campo S, e si noti che i rapporti $\frac{\overline{PM}}{l}$, $\frac{r}{l}$ sono entrambi $\leqq 1$, si può ancora porre

$$r\Phi + \eta = l\left(\frac{r}{l}\Phi + \frac{\overline{PM}}{l}\varphi\right) = l\Phi^{\star}, \tag{11}$$

$\Phi^{\star}$ comportandosi come Φ e φ quanto al limite superiore. Ed è importante rilevare la circostanza seguente: Per un dato S, sia $\frac{1}{2}\varDelta$ il maggiore dei limiti superiori di $|\Phi|, |\varphi|$, al variare di P, P' e t. Quando, in luogo di S, si considera una sua parte comunque piccola, $|\Phi|$ e $|\varphi|$ rimangono *a fortiori* $\leqq \frac{1}{2}\varDelta$. Ne consegue, badando a

$$\Phi^{\star} = \frac{r}{l}\Phi + \frac{\overline{PM}}{l}\varphi ,$$

che *il limite superiore di* $|\Phi^{\star}|$ *è* $\leqq \varDelta$, *e ciò comunque si faccia convergere* S *a zero attorno ad* M.

Ritorniamo ormai al contributo elementare (8). Mercè le (9) e (11), potremo scriverlo

$$\frac{1}{c}\, d\sigma\, d\sigma' \frac{\cos \widehat{nr} \cos \widehat{n'r}}{r}\{\mathfrak{H} + l\Phi^{\star}\}, \tag{8'}$$

$\mathfrak{H}$ essendo data dalla (10).

V è, per sua definizione, la somma di tutti questi contributi elementari. Supponiamo per un momento, tanto per fissare le idee, che σ sia una superficie convessa. In tal caso, ad ogni $d\sigma'$, considerato come elemento di uscita, vanno associati *tutti* i possibili $d\sigma$, come s'è osservato nel precedente §. L'espressione di V è, allora,

$$\mathrm{V}=\int_\sigma d\sigma' \int_\sigma d\sigma \frac{\cos \widehat{nr} \cos \widehat{n'r}}{r} \{ \mathfrak{H} + l\Phi \} .$$

In generale, ad ogni $d\sigma'$ va associata soltanto una parte dei $d\sigma$: quelli, per cui il segmento PP′ è tutto interno al campo. Chiamando $\sigma^\star$ quella porzione di σ (dipendente dalla posizione di P′), che è luogo dei punti in cui i raggi spiccati da P′ incontrano *per la prima volta* il contorno, l'espressione di V, valida in ogni caso, sarà

$$\mathrm{V}=\int_\sigma d\sigma' \int_{\sigma^\star} d\sigma \frac{\cos \widehat{nr} \cos \widehat{n'r}}{r} \{ \mathfrak{H} + l\Phi \} , \tag{12}$$

la quale differisce dalla precedente soltanto perchè l'integrazione interna è estesa a $\sigma^\star$, anzichè a tutta σ (coincidendo, naturalmente, $\sigma^\star$ con σ, nel caso dei contorni convessi).

8. — Lemmi.

Prima di procedere, importa rilevare che vi sono due tipi molto semplici di integrali quadrupli, per cui è indifferente estendere l'integrazione interna a $\sigma^\star$ ovvero a tutto σ. Essi sono

$$\mathrm{J}=\int_\sigma d\sigma' \int_\sigma d\sigma \frac{\cos \widehat{nr} \cos \widehat{n'r}}{r}$$

e

$$\mathrm{J}_x=\int_\sigma d\sigma' \int_\sigma d\sigma \frac{\cos \widehat{nr} \cos \widehat{n'r}}{r} (x'-x) ,$$

coi due analoghi J_y, J_z.

La dimostrazione si fa come al § 7 della già citata mia Nota *Deduzione rigorosa* ecc. [1].

Dalla stessa Nota (§ 4) si ha ancora

$\mathrm{J}=4\pi\mathrm{S}$ (S volume del campo, designato colla stessa lettera).

Infine si riconosce ovviamente che $\mathrm{J}_x=0$. Infatti, scambiamo fra loro $d\sigma$ e $d\sigma'$. Da un lato, ciò non influisce sul valore dell'integrale. D'altro lato,

[1] In questi Rendiconti, ser. 5ª, vol. XXIII (1° sem. 1914), pp. 12-21.

ove si inverta eziandio l'ordine delle integrazioni, tutto rimane inalterato nella espressione formale di J_x, tranne il binomio $x' - x$ che cambia segno. Ne risulta $J_x = - J_x$, e quindi $J_x = 0$. Nulli del pari sono, naturalmente, gli integrali J_y ed J_z.

9. — Comportamento limite di V.

Tenuto presente tutto ciò, e posto

$$I = \int_\sigma d\sigma' \int_{\sigma^\star} d\sigma \frac{\cos \widehat{nr} \cos \widehat{n'r}}{r} \Phi^\star ,$$

ove, in base alla (10), si espliciti $\mathfrak{H}$, la precedente espressione di V diviene

$$V = 4\pi S \,.\, K_M + l I \,. \tag{13}$$

Ricordiamo che, per ognuno dei contributi elementari costituenti V, $\cos \widehat{nr}$, $\cos \widehat{n'r}$ sono di necessità positivi; tali essi sono quindi anche in I. Dacchè $|\Phi^\star|$ non supera una certa costante A, dalla definizione di I scende la limitazione

$$|I| \leq A \int_\sigma d\sigma' \int_{\sigma^\star} d\sigma \frac{\cos \widehat{nr} \cos \widehat{n'r}}{r} .$$

Nell' integrale del secondo membro è ormai lecito sostituire σ a $\sigma^\star$.

L' integrale stesso non differisce pertanto da $J = 4\pi S$. Ne deduciamo

$$\left| \frac{I}{S} \right| \leq 4\pi A \,.$$

Quando si fa rimpicciolire indefinitamente S attorno ad M, la massima corda l converge a zero, mentre, come abbiamo osservato, si può mantenere la stessa costante A come limite superiore di $|\Phi^\star|$. Perciò $l \frac{I}{S}$ converge a zero, e la (13), dividendo per S e passando al limite, porge

$$\lim_{S=0} \frac{V}{S} = 4\pi K_M , \tag{13'}$$

10. — L'addendo W.

Dobbiamo ora considerare i contributi dei varî coni elementari che, avendo per vertice un generico elemento dS del campo, proiettano un $d\sigma'$ del contorno, restando tutti interni al campo (condizione, quest' ultima, soddisfatta per qualsiasi coppia dS, $d\sigma'$, quando il contorno è convesso).

Specifichiamo (a meno di infinitesimi) con P la sede di dS, con P' quella di $d\sigma'$; e indichiamo, al solito, con r la distanza $\overline{PP'}$, con $d\Omega$ l'apertura del cono elementare, che proietta $d\sigma'$ da P.

Si tratta di esprimere l'energia che, essendo stata emessa da dS con conveniente anticipazione, si trova, all' istante t, viaggiante entro il cono suaccennato. Con considerazioni del tutto analoghe a quelle svolte nel § 7 a proposito di V, si ottiene

$$\frac{1}{c}\,dS\,d\Omega\int_0^r \varepsilon\left(t-\frac{s}{c}\right) f\,ds\,,$$

$\varepsilon\left(t-\frac{s}{c}\right)$ designando il coefficiente di emissione in P all' istante $t-\frac{s}{c}$, e f una frazione propria dipendente dall'assorbimento.

Applichiamo all' integrale il primo teorema della media. Potremo scrivere, in sua vece,

$$r\,\overline{\varepsilon f}\,,$$

dove $\overline{\varepsilon f}$ è valore intermedio fra quelli assunti da $\varepsilon\left(t-\frac{s}{c}\right)\cdot f$ nell' intervallo di integrazione.

Introducendo qui ancora la massima corda l di S, si ha in definitiva il contributo proveniente da una coppia dS, $d\sigma'$, sotto la forma

$$\frac{1}{c}\,dS\,d\Omega\,l\,\overline{\varepsilon f}\,\frac{r}{l}\,.$$

Ove si pensi che, per esaurire tutti i $d\sigma'$ associabili a un generico dS, bisogna integrare all' intera sfera unitaria Ω, ne deduciamo immediatamente

$$W=\frac{l}{c}\int_S dS\int_\Omega \overline{\varepsilon f}\cdot\frac{r}{l}\,d\Omega\,.$$

Detto λ il limite superiore dei valori di ε per tutti i punti del campo, e per tutto l' intervallo di tempo, che si vogliono considerare, sarà manifestamente $\overline{\varepsilon f}\,\frac{r}{l}\leq\lambda$ $\left(\text{dacchè } f \text{ e } \frac{r}{l} \text{ sono entrambe } \leq 1\right)$. Quindi, tutto essendo positivo,

$$W\leq\frac{l}{c}\,\lambda\int_S dS\int_\Omega d\Omega\,.$$

L' integrale interno vale 4π, talchè risulta

$$W\leq\frac{l}{c}\,\lambda\,.\,4\pi S\,;$$

e di conseguenza, al convergere di S a zero attorno al solito punto M,

$$\lim_{S=0}\frac{W}{S}=0\,. \tag{14}$$

11. — Densità dell'energia u - Dimostrazione della (7).

Abbiamo posto

$$U = V + W.$$

La densità di energia u in un punto M è, per sua definizione, il limite del rapporto $\frac{U}{S}$, quando S converge a zero attorno ad M. Avendo separatamente dalle (13') e (14) i limiti di $\frac{V}{S}$ e di $\frac{W}{S}$, siamo senz'altro in grado di concludere

$$u_M = \lim_{S=0} \frac{U}{S} = 4\pi K_M ,$$

c. d. d.

12. — Energia raggiante Edt, creata per emissione entro S nel tempuscolo dt.

Ogni dS ne emette complessivamente, tutt'all'intorno, $4\pi . \varepsilon d S . dt$. Ciò val quanto dire che, se Edt rappresenta tutta l'emissione di un campo finito S, durante dt, quando il campo si fa convergere a zero attorno ad un punto determinato M,

$$\lim_{S=0} \frac{E}{S} = 4\pi\varepsilon_M . \tag{15}$$

13. — Energia raggiante Adt, annientata per assorbimento entro S nel tempuscolo dt.

Il comportamento di A è più riposto che non quello di E, dacchè l'assorbimento si opera lungo il percorso d'ogni singolo raggio, su cui viaggia dell'energia. Conviene quindi aver riguardo a tutti i possibili raggi, distinguendoli, come già a § 6, in due categorie, a norma della loro origine. Questa può cadere in un $d\sigma$ del contorno, attraverso cui l'energia raggiante penetra nel campo S; ovvero in un dS, da cui viene emessa. L'estremo del raggio cadrà. in ogni caso, in un $d\sigma'$ del contorno, il primo che si incontra a partire dall'origine: colla quale specificazione (superflua per contorni convessi) si è sicuri di considerare tutti i raggi interni al campo, e ciascuno una volta sola, scindendoli in varietà elementari ∞^4 aventi gli estremi nei varî $d\sigma$, $d\sigma'$, oppure nei varî dS, $d\sigma'$.

Valuteremo separatamente i contributi all'assorbimento Bdt e Cdt delle due specie di raggi.

Calcolo di B. — Consideriamo la varietà elementare ∞^4 di raggi che hanno origine in $d\sigma$, e escono attraverso $d\sigma'$, riprendendo le notazioni del § 7. Ognuno di questi raggi è, a meno di infinitesimi, confondibile col segmento PP′. L'energia emessa da $d\sigma$, durante il tempuscolo dt, vale

$$G\, d\sigma\, d\Omega\, dt\,;$$

di cui, alla distanza s da P, arriva soltanto una frazione f, dipendente dall'assorbimento lungo il tratto $\overline{PQ} = s$, ed eguale ad 1 per $s = 0$.

In virtù della legge sperimentale dell'assorbimento, l'ulteriore assorbimento nel tratto compreso fra s e $s + ds$ è dato da

$$f\, G\, d\sigma\, d\Omega\, dt \,.\, \alpha\, ds\,,$$

essendo α il coefficiente d'assorbimento in Q nell'istante che si considera. Esplicitando G (come a § 7) e sommando gli assorbimenti dei singoli elementi ds, si ha

$$d\sigma\, d\Omega\, dt \cos\widehat{nr} \int_0^r \mathrm{H}\left(t - \frac{s}{c}\right) f\alpha\, ds\,,$$

ovvero (sempre come a § 7)

$$dt\, d\sigma\, d\sigma' \frac{\cos\widehat{nr}\cos\widehat{n'r}}{r} \left\{ \mathrm{H}\alpha + r\Phi \right\}, \tag{16}$$

in cui $\mathrm{H}\alpha$ si riferisce al punto P e all'istante t, e Φ designa una funzione dotata di limite superiore finito.

In luogo di $\mathrm{H}\alpha$, si può scrivere

$$\mathfrak{H}\alpha_{\mathrm{M}} + \zeta\,,$$

essendo $\mathfrak{H}$ definita dalla (10) e

$$\zeta = (\alpha_{\mathrm{P}} \mathrm{K}_{\mathrm{P}} - \alpha_{\mathrm{M}} \mathrm{K}_{\mathrm{M}}) - \sum \frac{x' - x}{r} \left\{ \left(\alpha k \frac{\partial \mathrm{K}}{\partial x}\right)_{\mathrm{P}} - \left(\alpha k \frac{\partial \mathrm{K}}{\partial x}\right)_{\mathrm{M}} \right\}.$$

Ma a ζ (ammesso che il coefficiente d'assorbimento α sia esso pure finito e continuo insieme con le sue derivate prime) è lecito attribuire la forma

$$\overline{\mathrm{PM}}\, \psi\,,$$

ψ restando finita anche quando S converge a zero attorno ad M.

Posto ancora

$$\frac{r}{l}\Phi + \frac{\overline{\mathrm{PM}}}{l}\psi = \Phi^*\,,$$

(con che — l designando, al solito, la massima corda del campo — anche Φ^* rimane finita), si ha

$$\mathrm{H}\alpha + r\Phi = \mathfrak{H}\alpha_{\mathrm{M}} + l\Phi^*\,.$$

Fatta la corrispondente sostituzione nella (16), si possono senz'altro sommare i contributi elementari, integrando debitamente rispetto a $d\sigma$ e a $d\sigma'$. Come si è detto a proposito di V, l'integrazione interna rispetto a $d\sigma$ va estesa non a tutto σ, ma a $\sigma^\star$.

Il risultato è ciò che abbiamo comprensivamente chiamato Bdt. Sopprimendo il dt, si ha la cercata espressione di B:

$$\text{(17)} \qquad \mathrm{B} = \alpha_{\mathrm{M}} \int_\sigma d\sigma' \int_{\sigma^\star} d\sigma \frac{\cos \widehat{nr} \cos \widehat{n'r}}{r} \{ \mathfrak{H} + l\Psi^\star \} .$$

Di qua, tenuto conto dei lemmi del § 8, scende subito, come al § 9,

$$\text{(17')} \qquad \lim_{\mathrm{S}=0} \frac{\mathrm{B}}{\mathrm{S}} = 4\pi \mathrm{K}_{\mathrm{M}} \alpha_{\mathrm{M}} .$$

Calcolo di C. — Con procedimento analogo a quello usato per B, si ha il contributo elementare, proveniente da una coppia $d\mathrm{S}$, $d\sigma'$, sotto la forma

$$d\mathrm{S}\, d\Omega\, dt \int_0^r \varepsilon \left(t - \frac{s}{c} \right) f\alpha\, ds ,$$

essendo manifesto il significato delle notazioni (cfr. § 10).

Cdt non è che la somma di tutti questi contributi; perciò

$$\mathrm{C} = \int_{\mathrm{S}} d\mathrm{S} \int_{\Omega} d\Omega \int_0^r \varepsilon \left(t - \frac{s}{c} \right) f\alpha\, ds .$$

Operando come a § 10, si applica all'integrale interno (rispetto ad s) il teorema della media, ecc. Si constata, così, che, quando S converge a zero attorno ad M,

$$\text{(18)} \qquad \lim_{\mathrm{S}=0} \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{S}} = 0 .$$

Comportamento limite di A = B + C. — Dalle (17') e (18) si ha immediatamente

$$\text{(19)} \qquad \lim_{\mathrm{S}=0} \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{S}} = 4\pi \mathrm{K}_{\mathrm{M}} \alpha_{\mathrm{M}} .$$

14. — Bilancio dell'energia raggiante.

La quantità totale di energia raggiante U, esistente, in un dato istante t, entro S, può esprimersi, mediante la densità u, sotto la forma

$$\mathrm{U} = \int_{\mathrm{S}} u\, d\mathrm{S} .$$

La sua variazione durante un tempuscolo dt è, conseguentemente,

$$\text{(20)} \qquad \dot{\mathrm{U}}\, dt = dt \int_{\mathrm{S}} \frac{\partial u}{\partial t} d\mathrm{S} .$$

Al limite, per S convergente a zero attorno ad M, dalla (20) si ha

$$\lim_{S=0} \frac{\dot{U}}{S} = \frac{\partial u_M}{\partial t}. \tag{20'}$$

Ciò premesso, osserviamo che la natura del fenomeno, a cui va attribuita la variazione di U, consente di calcolare la stessa variazione in un altro modo. E precisamente, dacchè si tratta di irraggiamento puro, sfruttando la circostanza che variazioni di energia entro S possono prodursi per le seguenti tre cause (e per queste soltanto):

1°) per emissione, con che si crea energia raggiante, e si ha (§ 12), in capo al tempuscolo dt, una variazione positiva $\mathrm{E}dt$;

2°) per assorbimento, con che si distrugge energia raggiante, e si ha (§ 13), in capo allo stesso tempuscolo, una variazione negativa $-\mathrm{A}dt$;

3°) per flusso (dall'esterno) attraverso il contorno σ, con che si ha (§ 3) la variazione

$$dt \int_\sigma \mathfrak{F}_n \, d\sigma = - dt \int_S \operatorname{div} \mathbf{F} \, dS,$$

la quale *a priori* può essere positiva o negativa.

La variazione totale ammonta, pertanto, a

$$dt \left\{ \mathrm{E} - \mathrm{A} - \int_S \operatorname{div} \mathbf{F} \, dS \right\}.$$

Eguagliando a $\dot{U}dt$, si ricava, sotto forma globale, valida per qualsiasi porzione S del mezzo irradiante, la equazione fondamentale dell'irraggiamento puro

$$\dot{U} = \mathrm{E} - \mathrm{A} - \int_S \operatorname{div} \mathbf{F} \, dS. \tag{21}$$

15. — Equazione indefinita dell'irraggiamento.

Dalla (21) si passa ovviamente ad una equivalente condizione locale, dividendo per S, e facendo convergere S a zero attorno ad un generico suo punto M.

In base alle (20'), (15) e (19), risulta (sopprimendo l'indice M, ormai superfluo, perchè tutto si riferisce ad uno stesso punto del mezzo)

$$\frac{\partial u}{\partial t} = 4\pi\varepsilon - 4\pi \mathrm{K}\alpha - \operatorname{div} \mathbf{F}, \tag{22}$$

valida in ogni punto e in ogni istante, qualunque sia il regime.

Se si ritorna al caso particolare della stazionarietà sotto temperatura costante, u è costante ed $\mathbf{F}$ nullo, e rimane

$$\varepsilon = \mathrm{K}\alpha,$$

cioè la (6). Si ha quindi, in quanto precede, una nuova dimostrazione di questa fondamentale relazione della teoria del calore raggiante in condizione di equilibrio termodinamico.

Torniamo al caso generale e ricordiamo, dal § 1, che è ragionevole ammettere che ε, α, K, sotto qualunque regime, dipendano soltanto dalla temperatura e seguitino, per conseguenza, a verificare la (6).

La (22) si riduce, così, alla forma definitiva

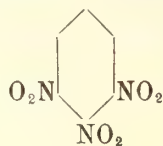
$$\text{(I)} \qquad \frac{\partial u}{\partial t} = - \operatorname{div} \mathbf{F} \,,$$

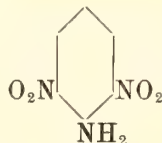
già annunciata nella Nota precedente. Converrà ricercarne ed illustrarne taluna conseguenza suscettibile di controllo sperimentale.

Chimica. — *La trinitrobenzina vicinale* 1. 2. 3; *un nuovo trinitrotoluene e prodotti dinitroalogeno-sostituiti corrispondenti.* Nota del Socio G. Koerner e del dott. A. Contardi.

1. *Trinitrobenzina* 1. 2. 3.

Delle tre trinitrobenzine, previste dalla teoria, due sole sono finora conosciute, e cioè la simmetrica 1. 3. 5 e la asimmetrica 1. 2. 4, da noi per la prima volta allo stato puro descritta. Mancava ancor la vicinale 1. 2. 3

O_2N — NO_2 — NO_2

e tutti i tentativi fatti per ottenere tale sostanza, sia per nitrazione diretta della meta- o della orto-dinitrobenzina, sia per via indiretta, non condussero alla sostanza cercata. Noi abbiamo invece facilmente raggiunto il desiderato scopo, sostituendo con un gruppo nitrosilico quello amidico della β-dinitroanilina

O_2N — NO_2 — NH_2

fusibile a 137°.8, già da tempo conosciuta [1].

Si sospesero gr. 18 di questa dinitroanilina, finamente polverizzata, in gr. 45 di acido nitrico della densità 1.38, e si saturò la miscela, raffred-

[1] Körner, Gazz. chim. it., vol. IV, pag. 324 (1874).

data a 0° con vapori nitrosi, mantenendo continuamente in agitazione la massa. Mediante una corrente d'aria, si esportarono i vapori nitrosi in eccesso, ottenendo così un precipitato cristallino contenente la maggior parte del nitrato del diazo-composto formatosi. Vi si aggiunse una quantità di ghiaccio finamente polverizzato, uguale al volume dell'acido nitrico impiegato, e si raccolse il precipitato, sopra una rete di platino, e lo si lavò con poca acqua a 0°. Questo nitrato è, come gli altri da noi descritti in altre Note [1], estremamente esplosivo. Si sciolsero a parte 90 gr. di solfato di rame cristallizzato in un litro di acqua; e alla soluzione raffreddata si aggiunsero gr. 30 di nitrito sodico. Il nitrato del diazo-composto, sospeso in un litro di acqua ghiacciata, venne versato sopra cinque chilogr. circa di ghiaccio pestato; indi rapidamente si trattò colla miscela di solfato di rame e nitrito sodico. Si separa così dal liquido una massa cristallina, quasi bianca; e contemporaneamente si svolge azoto. Dopo 12 ore, il prodotto cristallino separatosi venne raccolto e lavato con acqua. La purificazione di questo prodotto si eseguisce meglio sciogliendolo in etere, che lascia una piccola quantità di sostanza catramosa indisciolta, evaporando l'etere, riprendendo il residuo con acido nitrico di 1.38 di densità, e riscaldando questa miscela a bagno maria sino a che cessa completamente la formazione di vapori rutilanti. Dalla soluzione nitrica, ora poco colorata, cristallizza col raffreddamento la nuova trinitrobenzina in sottili lamine bianche dotate di uno splendore di raso. Raccolta, lavata con acqua ed essiccata, la sostanza si ricristallizza da alcool puro bollente, nel quale si scioglie nel rapporto di 1 a 10.

Per lento raffreddamento si ottengono grandi lamine bianche, assai caratteristiche, costituite dall'unione di tanti aghi e prismi piatti. Per lenta evaporazione della soluzione alcoolica si può avere la trinitrobenzina nuova in grossi prismi leggerissimamente verdognoli, dei quali è in corso lo studio cristallografico. La sostanza fonde a 127°, 5 (termom. normale).

Sottoposti alla determinazione dell'azoto gr. 0.257 di sostanza, si ebbe:

Azoto cc. 44 a $t = 15°$ e sotto $H = 750^{mm}$;

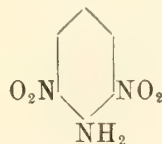
per cui

Azoto trovato in $^0/_0 = 19.4$

Azoto richiesto da $C_6H_3(NO_2)_3 = 19.7$

L'ammoniaca alcoolica reagisce già a freddo sopra la trinitrobenzina vicinale con la stessa, se non con maggiore facilità con la quale reagisce anche a temperatura ordinaria sopra la trinitrobenzina asimmetrica, e dà luogo senz'altro alla formazione della binitroanilina

O_2N — NO_2

NH_2

[1] Rendic. Acc. Lincei, vol. XXIII, serie V, 1° sem., pag. 231 e pag. 633.

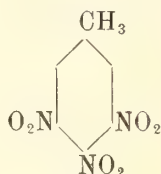
dalla quale si era partiti. La soda e la potassa generano i corrispondenti ortodinitrofenati.

La trinitrobenzina descritta si può ottenere in un modo ancor più semplice, versando il nitrato del diazocomposto, ottenuto nel modo sopra descritto, senza separarlo dall'eccesso dell'acido nitrico, sopra una soluzione acquosa gr. 120 di nitrito sodico, aggiunta a 5 chilogr. di ghiaccio pestato. Il prodotto greggio risultante è meno bianco di quello che si separa dalla miscela ramico-sodica. La resa in prodotto puro, tuttavia, è uguale in ambo i casi e consiste in gr. 16 per ogni 18 di anilina impiegata.

2. *Trinitrotoluene.*

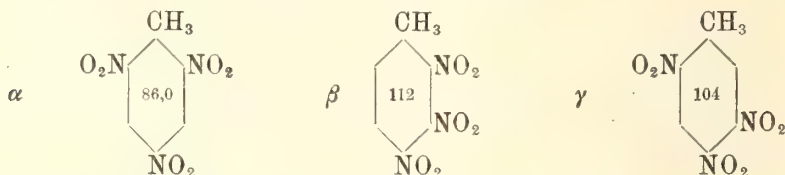
CH_3

O_2N NO_2

NO_2

I trinitrotolueni fino ad ora conosciuti sono tre dei sei isomeri che la teoria prevede, e corrispondono alle formule seguenti:

α: CH_3, O_2N, NO_2, 86,0, NO_2

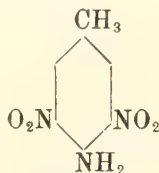
β: CH_3, NO_2, 112, NO_2, NO_2

γ: CH_3, O_2N, 104, NO_2, NO_2

come è stato dimostrato con ogni sicurezza in un recente accuratissimo lavoro di W. Will [1]. Altri trinitrotoluoli, oltre questi, non hanno potuto essere trovati, non ostante le più minuziosi indagini nei prodotti accessorii della fabbricazione industriale del trinitrotoluene, nè è stato possibile, in estesissime serie di esperienze dirette, eseguite nelle più svariate condizioni di temperatura, di concentrazione e composizione delle miscele nitranti, nè coll'intervento di catalizzatori come jodio, platino, cloruro di vanadio, rutenio, ecc., di prepararne uno diverso da quelli sopra esposti [2].

Noi abbiamo ora preparato un quarto trinitrotoluene, servendoci dello stesso metodo che ci condusse alla terza trinitrobenzina, sostituendo cioè nella, dinitrotoluidina, fusibile a 168°

CH_3

O_2N NO_2

NH_2

con un nitrosile il gruppo amidico.

(1) Will, Berichte deutsch. chem. Ges. *47*, pag. 704 (1914).
(2) Will, loc. cit., pag. 707.

Si sospesero gr. 20 di dinitrotoluidina, finamente polverizzata, in gr. 50 di acido nitrico della densità 1.38; indi si operò, per la diazotazione, nello stesso modo e con le stesse cure descritte per la preparazione della trinitrobenzina.

Il trinitrotoluene greggio separatosi venne estratto con l'etere; e in seguito l'estratto etereo, tirato a secco, venne trattato a bagno maria con sei volte il suo peso di acido nitrico della densità 1.38, finchè cessa lo svolgimento di vapori rutilanti. Per raffreddamento della soluzione nitrica, si separa il trinitrotoluene in cristalli laminari incolori.

Raccolto il prodotto, lavato con acqua, venne ricristallizzato da alcool nel quale si scioglie all'ebollizione nelle proporzioni di 1 a 10. Per raffreddamento della soluziono alcoolica, si separano cristalli prismatici, piatti, opachi, costituiti dall'unione di grossi aghi. Per lenta evaporazione della soluzione satura, si può ottenere anche in prismi o tavole trasparenti giallo-verdognoli; l'alcool di 95 $^0/_0$ scioglie a 15° 1 parte per 100. Il trinitrotoluene puro fonde a 137°. 5. La resa è di circa il 60 $^0/_0$ del calcolato teorico. Sottoposto alla determinazione di azoto si ebbe, da gr. 0.2497 di sostanza:

Azoto cc. 40.2; t = 15°; H 746^{mm}.

Azoto trovato: $^0/_0$ 18.4.

Azoto calcolato per $C_7H_5(NO_2)_3$: $^0/_0$ 18.50.

La sostituzione del gruppo nitrosilico all'aminogruppo nella dinitrotoluidina si può raggiungere ancor più facilmente versando la sospensione nitrica del nitrato del diazocomposto, dopo scacciati i vapori nitrosi, sopra una soluzione di nitrato sodico aggiunta di molto ghiaccio pesto. Anche in questo caso la resa in prodotto puro è del 60 $^0/_0$.

Il trinitrotoluene reagisce immediatamente con gli alcali. Con ammoniaca alcoolica a freddo elimina un gruppo nitrosilico che si sostituisce con quello aminico, rigenerandosi immediatamente la dinitrotoluidina dalla quale si era partiti. I tentativi fatti per ossidare il trinitrotoluene con bicromato di potassio e acido solforico diluito non condussero allo scopo desiderato.

Si raggiunse invece facilmente l'ossidazione seguendo il metodo usato, in caso analogo, anche dal dott. Giua, trattando cioè il trinitrotoluene, sospeso nell'acido solforico concentrato, con acido cromico.

Si aggiunsero a gr. 550 di acido solforico, della densità 1.8 scaldato alla temperatura di 60°, gr. 10 di trinitrotoluene; indi, mantenendo costante il riscaldamento, a poco a poco furono introdotti gr. 14 di acido cromico; agitando di tanto in tanto e mantenendo il tutto a 60° per sedici ore. Si versò la soluzione solforica sopra poco ghiaccio pestato in modo che la temperatura non si elevasse al di sopra dei 10°. Si raccolse il precipitato cristallino formatosi (da 10 gr. si ebbero gr. 9 di prodotto); lavato con poca aqcua ed essiccato, venne disciolto in etere anidro bollente. Dalla soluzione eterea

si separano aghi bianchi opachi, fusibili a 168° con scomposizione. Per lenta evaporazione, dallo stesso solvente si ottengono grossi prismi a base di rombi, giallo-verdastri, trasparenti, che all'aria perdono l'etere di cristallizzazione. Sottoposto all'analisi di azoto, il prodotto essicato a 100° diede:

Sostanza gr. 0,156:

Azoto cc. 8,4 a $t = 12°$; $H = 748^{mm}$;

Azoto trovato: % 16,2;

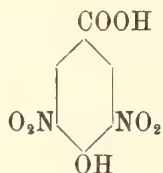
Azoto calcolato per $C_7 H_3 (NO_2)_3 O_2$; % 16,3.

I cristalli avuti dall'etere contenevano una molecola di etere di cristallizzazione.

Bollito l'acido con acqua, immediatamente si scompone svolgendo acido nitroso e trasformandosi nell'acido dinitroparaossibenzoico, già noto e fondente a 236°, al quale spetta la formula

COOH

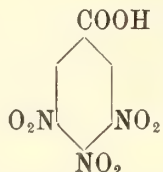
O_2N NO_2

OH

L'ammoniaca in eccesso trasforma l'acido nel sale ammonico dell'acido crisanisico. L'alcool metilico assoluto a 110° scompone questo nuovo acido dando acido dinitroanisico. La facilità con la quale il nitrogruppo in posizione para- rispetto al carbossile può reagire con l'acqua, dà la ragione per cui non si poteva raggiungere l'ossidazione del trinitrotoluene in soluzione solforica diluita.

Stiamo tentando di ottenere i sali e gli eteri di questo nuovo acido trinitrobenzoico

COOH

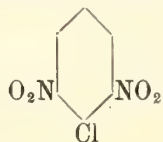
O_2N NO_2

NO_2

e di trovare possibilmente le condizioni per eliminare dal medesimo il gruppo CO_2 per ottenere anche, così, la trinitrobenzina 1. 2. 3.

3. *Benzina e tolueni dinitroalogenosostituiti.*

Clorodinitrobenzolo 1. 2. 6

O_2N NO_2

Cl

Il nitrato del diazocomposto ottenuto nel modo sopra descritto dalla ortodinitroanilina, sospeso nell'acqua e versato sopra cloruro rameoso, ag-

giunto di grande quantità di ghiaccio pestato, dà, dopo svolgimento di azoto, la dinitroclorobenzina corrispondente. Il cloruro rameoso venne preparato trattando a caldo sino a decolorazione, gr. 25 di acqua con gr. 12 di cloruro di sodio, gr. 100 di acido cloridrico concentrato e tornitura di rame in eccesso (gr. 20). Raccolto il precipitato su filtro, lavato, si distillò in corrente di vapor acqueo. Cristallizzata la sostanza dall'alcool, si ottennero aghi o prismi giallo-chiari che fondono, anche dopo ripetute cristallizzazioni, costantemente a 88°. La sostanza ottenuta è, nelle proprietà fisiche e chimiche, uguale a quella descritta da Borsche e Rantscheff [1].

È da notarsi il fatto che allo stesso prodotto si arriva anche. e con miglior rendimento, se si opera come precedentemente abbiamo descritto, ma si sostituisce al cloruro rameoso il *cloruro ramico.*

In tal caso si può aggiungere direttamente il prodotto della diazotazione senza separarlo dall'eccesso di acido nitrico, purchè si impieghi una quantità di cloruro ramico calcolata in eccesso.

Bromodinitrobenzolo 1. 2. 3

O_2N NO_2
Br

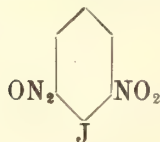
Si ottenne analogamente al precedente, sostituendo il bromuro rameoso al cloruro. Il prodotto risultante dalla reazione, distillato col vapor acqueo e cristallizzato dall'alcool, si presenta in grossi prismi lunghi, splendenti, gialli, solubili in questo solvente nelle proporzioni di 1 a 5 a caldo. Fonde a 107°. La determinazione dell'azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,1002:
Azoto cc. 9,8 a t = 10; H = 750^{mm};
Azoto trovato °/₀ = 11,4;
Azoto calcolato per $C_6\ H_3\ Br\ (NO_2)_2$ = 11,33.

Scaldato con ammoniaca alcoolica in tubo chiuso a 150°, dà luogo alla formazione della dinitroanilina dalla quale si era partiti. Anche questa sostanza, come la precedente, è dotata di un potere estremamente irritante sopra la pelle. Se si scompone il nitrato del diazocomposto sopra *bromuro ramico*, si ottene la stessa sostanza, con rendimento *assai migliore.* Col primo sistema, da gr. 18 di dinitroanilina si ottennero gr. 9 dl dinitrobromobenzina; col secondo metodo, da gr. 18 se ne ebbero gr. 22.

[1] Liebigs Annalen d. Chemie, vol. 379, pag. 152.

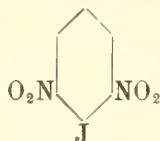
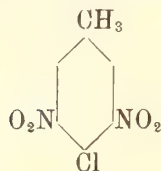
Iododinitrobenzolo 1. 2. 6

$$\begin{array}{c} \text{ON}_2 \quad \text{(benzene ring)} \quad \text{NO}_2 \\ \text{J} \end{array}$$

Scomponendo il nitrato del diazocomposto, ottenuto secondo le precedenti prescrizioni, sopra ioduro di potassio, si arriva alla dinitroiodobenzina.

Il prodotto gregio, distillato in corrente di vapor acqueo e cristallizzato dall'alcool, è identico alla sostanza (¹) risultante nella quantità di 6 °/₀ nella nitrazione della ortoiodonitrobenzina e riconosciuta, per la sua trasformabilità in β-dinitroanilina, come costituita secondo la formula

$$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \quad \text{(benzene ring)} \quad \text{NO}_2 \\ \text{J} \end{array}$$

Clorodinitrotoluene

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{O}_2\text{N} \quad \text{(benzene ring)} \quad \text{NO}_2 \\ \text{Cl} \end{array}$$

Questa sostanza venne preparata versando il nitrato del diazodinitrotoluene, preparato come quello descritto precedentemente, separato dall'eccesso di acido nitrico e sospeso in acqua sopra il cloruro rameoso aggiunto di molto ghiaccio.

Il precipitato raccolto, lavato, venne distillato in corrente di vapore. Ripetutamente cristallizzato dall'alcool, si presenta in aghi giallo-chiari fusibili a 114°,5. Per lenta evaporazione si ha in prismi rombici tozzi, gialli. La determinazione di azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,2007

Azoto cc. 22 a $t = 12°$, $H = 756^{mm}$;

Azoto trovato °/₀ 13,0;

Azoto calcolato per $C_7\ H_5\ (NO_2)_2\ Cl$, °/₀ 12,93.

Riscaldato con ammoniaca alcoolica, rigenera la dinitrotoluidina dalla quale si era partiti. Più facilmente e con miglior resa però si arriva allo stesso prodotto se al cloruro rameoso si sostituisce il *cloruro ramico.*

(¹) Körner, l. c.

Bromodinitrotoluene

CH_3

O_2N — NO_2

Br

Si ottiene in modo analogo al precedente, sostituendo il bromuro rameoso al cloruro. Distillato il prodotto della reazione in corrente di vapor acqueo e cristallizzato ripetutamente dall'alcool, si ottiene in prismi gialli, fusibili a 118,4. La determinazione di azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,2152:
Azoto cc. 19,8 a t = 11°; H = 752^{mm};
Azoto trovato °/₀ 10,72;
Azoto calcolato per C_7 H_5 $(NO_2)_2$ Br, °/₀ 10,8.

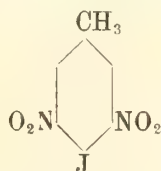
L'ammoniaca alcoolica a 130° reagisce sopra il prodotto, rigenerando la dinitrotoluidina.

Anche in questo caso, se si sostituisce il bromuro *ramico* a quello rameoso, si ottiene un rendimento migliore.

Iododinitrotoluene

CH_3

O_2N — NO_2

J

Si prepara facendo reagire il nitrato del diazocomposto, ottenuto come nei casi precedenti, sopra lo ioduro di potassio. Distillato il prodotto con vapor d'acqua e cristallizzato dall'alcool, si ottiene in aghi giallo-limone, fusibili a 158°. La determinazione di azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,258;
Azoto cc. 17 a t = 10°; H = 754^{mm};
Azoto trovato °/₀ = 7,9;
Azoto calcolato per C_7 H_5 $(NO_2)_2$ I; °/₀ = 7,8.

L'ammoniaca alcoolica agisce a 130° sul prodotto, rigenerando la dinitrotoluidina.

Matematica. — *Potenze, logaritmi e funzioni di composizione.* Memoria del Socio V. Volterra.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie.*

Patologia. — *Alcune ricerche quantitative sul fenomeno di sensibilizzazione batteriolitica* [1]. Nota di F. PORCELLI-TITONE, presentata dal Corrisp. G. GALEOTTI.

Le ricerche sui rapporti quantitativi in cui gli anticorpi si legano ai rispettivi antigeni, sono state finora eseguite sulle agglutinine batteriche e sugli ambocettori emolitici. i quali, per la speciale appariscenza del fenomeno d'emolisi, meglio si prestano a questo genere di esperimenti.

Per quanto riguarda l'assorbimento delle agglutinine batteriche, hanno speciale importanza le ricerche di Eisenberg e Volk [2], eseguite colle agglutinine per i batteri del tifo e del colera. Queste ricerche mostravano che anticorpi ed antigeni non si legano secondo rapporti quantitativi definiti e costanti, ma in quantità che dipendono dalle concentrazioni dell'anticorpo adoperato; ed indussero ad ammettere l'ipotesi, che l'anticorpo si ripartisca tra l'antigeno e il liquido ambiente, come una sostanza in due diversi solventi mescolati insieme. Arrhenius [3] infatti ha mostrato che le cifre di tali esperimenti possono accordarsi colla formula di ripartizione $A = kB^{\frac{2}{3}}$.

In seguito, ricerche simili vennero eseguite da Arrhenius [4] e da Morgenroth [5] con due specie di ambocettori emolitici; e i risultati si accordarono coll'ipotesi suddetta; ma vennero poi messi seriamente in dubbio da alcuni studii di Manwaring [6] sulle modificazioni qualitative dell'ambocettore.

Recentemente la questione è stata da me ripresa con alcuni esperimenti che si proponevano principalmente di studiare quale influenza esercitino, sul fenomeno di sensibilizzazione degli eritrociti, le variazioni quantitative di ciascuno degli elementi che partecipano al fenomeno: corpuscoli rossi, siero emolitico e soluzione fisiologica.

Per i risultati di tali esperienze rimando al mio precedente lavoro *Alcune ricerche quantitative sul fenomeno di sensibilizzazione emolitica* [7], limitandomi a dire che essi si accordano colla ipotesi della ripartizione e colla suddetta formula di Arrhenius. Benchè sia da ammettere *a priori* che le reazioni di batteriolisi e d'emolisi ubbidiscano alle medesime leggi, ho voluto tuttavia estendere le suddette ricerche quantitative anche al feno-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di patologia generale della R. Università di Napoli.

[2] Eisenberg u. Volk, Ztschr. f. Hygiene. vol. 40, pag. 155.

[3] Arrhenius, Immunochemie. Leipzig, 1907.

[4] Id., Arb. d. kais. Gesundheitames, vol. 20, pag. 10; id., Hygiea, vol. 66.

[5] Mergenroth (citato da Arrhenius), Immunochemie, S. 98.

[6] Manwaring, Centralbl. f. Bakt. etc. vol. 40, pag. 382; id., ibid., vol. 40, pag. 386; id., ibid., vol. 40, pag. 400.

[7] Porcelli-Titone, Archivio di fisiologia (in corso di pubblicazione).

meno di sensibilizzazione batteriolitica, allo scopo di dare una più larga base sperimentale alle ipotesi sulla natura di queste reazioni immunitarie.

A tal fine ho studiato come varii la quantità di sensibilizzatrice, che si lega ad una determinata quantità di batteri, col variare della concentrazione del siero batteriolitico nel liquido ove i batteri vengono sospesi.

Pertanto, in eguali volumi di soluzione fisiologica, ove erano sospese quantità costanti di batteri, si ponevano volumi differenti di siero batteriolitico, e si determinavano poi, nel modo che sto per descrivere, le quantità di sensibilizzatrice che si legavano ai batteri.

Ho eseguito due gruppi di esperimenti, adoperando in uno un siero antitifico, e nell'altro un siero anticolerico.

Metodo e tecnica degli esperimenti.

I sieri batteriolitici mi vennero forniti dall' Istituto sieroterapico milanese. Come antigeni ho usato sospensioni batteriche in soluzione fisiologica (0,85 % di cloruro di sodio), ottenute da culture in agar di ventiquattr'ore. Allo scopo di uccidere i batteri senza ricorrere a quantità tali di antisettici da disturbare le reazioni di batteriolisi e di emolisi, le sospensioni batteriche venivano fatte a questo modo. In un centimetro cubico di soluzione fenica al 3 % veniva sospeso il materiale, ricavato da una cultura in agar. Dopo circa un'ora, vi si aggiungevano nove centimetri cubici di soluzione fisiologica; e quindi il liquido veniva filtrato attraverso carta, per allontanare i piccoli grumi di batteri, che, rendendo meno omogenea la sospensione, potevano esser causa di errore nelle prove di sensibilizzazione e di dosaggio.

Gli esperimenti vennero condotti nel modo seguente: si cominciava col determinare, mediante una serie graduale di prove, qual era la quantità minima di siero batteriolitico che, in contatto con una determinata quantità di antigeno, faceva deviare completamente una data quantità di complemento.

Pertanto, quantità gradualmente diverse di siero erano tenute in contatto, a 37°.5 per un'ora, con cm.^{3} 0,1 della suddetta sospensione batterica e con cm.^{3} 0,05 di siero fresco di cavia. Il volume totale del liquido era di quattro centimetri cubici. Contemporaneamente una certa quantità di corpuscoli rossi veniva sensibilizzata con un siero emolitico noto, impiegando, per ogni unità di volume di essi, due unità emolitiche di siero.

Dopo un'ora di permanenza in termostato, si aggiungeva, in ogni prova di batteriolisi, un cm.^{3} della sospensione di corpuscoli rossi sensibilizzati; e le miscele erano tenute in termostato per due ore.

Dopo questo tempo, si giudicava del grado d'emolisi raggiunto in ogni tubo, provando la trasparenza del liquido. Si notava allora qual era la quantità minima di siero batteriolitico che aveva impedito completamente la emolisi, e si segnava anche la quantità massima che non l'aveva affatto ostacolata.

Dopo questo dosaggio preliminare, si eseguivano gli esperimenti di sensibilizzazione, ponendo in piccoli Erlenmeyer sterili: 1°) quantità di soluzione fisiologica tali da rendere pari in tutte le prove il volume finale del liquido; 2°) quantità uguali di antigeno; 3°) quantità diverse di siero batteriolitico. Gli Erlenmeyer, ben tappati, erano tenuti in termostato per un'ora; e quindi i liquidi venivano centrifugati per mezzo d'una centrifuga elettrica a forte velocità di rotazione (circa 6000 giri al minuto). Il liquido limpido che si separava dai corpi batterici, era decantato con pipette sterili e se ne dosava il potere batteriolitico, così come s'era dosato quello del relativo siero: vedendo cioè qual era la quantità minima di esso che, messa in contatto con $cm.^3$ 0,1 di nuova sospensione batterica, era capace di far deviare completamente, nelle condizioni già dette, la quantità di complemento contenuta in $cm.^3$ 0,05 di siero fresco di cavia.

Contemporaneamente alla titolazione dei liquidi centrifugati, veniva ripetuta quella del siero batteriolitico. Così, impiegando, nelle diverse serie di prove da confrontare, lo stesso siero di cavia ed alla stessa distanza di tempo dal suo prelevamento dall'animale, erano evitati i possibili errori dipendenti da differenze dell'attività del complemento.

In queste prove di dosaggio, tenute in termostato per due ore, si vedeva quali erano le quantità dei diversi liquidi centrifugati e le quantità di siero che si mostravano equivalenti per il grado d'emolisi che avevano permesso; badando principalmente alle quantità minime che avevano dato completa deviazione del complemento, e alle quantità massime che non avevano ancora impedito l'emolisi completa. I tubi venivano poi tenuti in ghiacciaia per ventiquattr'ore e, man mano che l'emolisi progrediva, si pigliava nota delle nuove equivalenze che si rendevano palesi. Dai diversi rapporti tra le quantità equivalenti di ciascun liquido centrifugato e del siero, si ricavava un valore medio, che indicava, con migliore approssimazione, l'abbassamento del potere batteriolitico del siero in seguito al contatto coi corpi batterici, nella relativa prova di sensibilizzazione. Da esso, conoscendo le diluizioni e le quantità adoperate, era facile di calcolare, in volumi equivalenti di siero batteriolitico, la quantità di sensibilizzatrice che s'era legata ai batteri.

Durante tutti gli esperimenti si ebbe la massima cura d'evitare ogni causa di possibile inquinamento dei liquidi.

Esperimenti eseguiti.

I Serie.

Come ho già detto, eseguii il primo gruppo di esperimenti con un siero antitifico. Il suo potere batteriolitico era basso: infatti, usando, nelle prove di dosaggio, $cm.^3$ 0,1 della solita sospensione batterica su 4 $cm.^3$ di liquido, $cm.^3$ 0,05 di siero fresco di cavia e poi $cm.^3$ 1 di sospensione ((all'uno su 20 di corpuscoli rossi sensibilizzati con due unità emolitiche di siero, la quan-

tità minima di siero batteriolitico capace di dare deviazione completa risultò pari a cm.³ 0,02.

Nelle prove di sensibilizzazione di batteri, in 10 cm.³ di liquido era contenuto 1 cm.³ della solita emulsione batterica e quantità diverse, da cm.³ 5 a cm.³ 0,5, di siero batteriolitico.

La tabella I mostra i risultati di questi esperimenti. Le quantità di sensibilizzatrice sono espresse mediante volumi equivalenti del siero batteriolitico. Nell'ultima colonna ho indicato, in frazioni decimali, il rapporto tra la quantità di sensibilizzatrice legata ai batteri e la quantità adoperata.

TABELLA I.

Sensibilizzatrice adoperata	Sensibilizzatrice rimasta nel liquido	Sensibilizzatrice legatasi ai batteri	Rapporto tra la quantità di sensibilizzatrice legata e quella adoperata
5	1.820	3.180	0.636
2.500	0·680	1 820	0 728
1	0.200	0.800	0.800
0.500	0.070	0.430	0.860

II Serie.

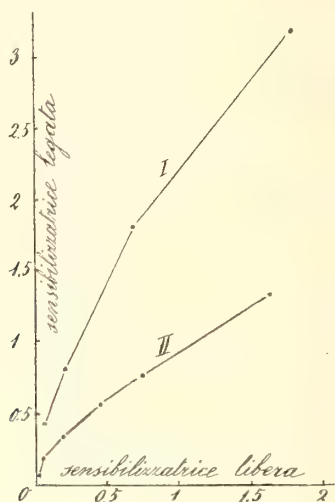
Questo secondo gruppo di esperimenti è stato eseguito con un siero anticolerico, a potere batteriolitico alto. In un dosaggio, fatto nelle stesse condizioni di quello del precedente siero antitifico, la dose minima capace di dare deviazione completa del complemento risultò pari a cm.³ 0.0015.

Le prove di sensibilizzazione dei batteri vennero eseguite come quelle della serie precedente, usando, su 10 cm.³ di liquido, 1 cm.³ di emulsione batterica e quantità diverse di siero batteriolitico: da cm.³ 3 a cm.³ 0,1.

Riferisco nella tabella II i risultati di questi esperimenti.

TABELLA II.

Sensibilizzatrice adoperata	Sensibilizzatrice rimasta nel liquido	Sensibilizzatrice legatasi ai batteri	Rapporto tra la quantità di sensibilizzatrice legata e quella adoperata
3	1.650	1.350	0.450
1 500	0 760	0.740	0.493
1	0.450	0.550	0.550
0.500	0.180	0.320	0.640
0 250	0.060	0.190	0.760
0.100	0.018	0.082	0.820

Coi dati di queste tabelle ho costruito le curve della figura, sull'ascissa le quantità di sensibilizzatrice rimaste libere, e sulle ordinate le quantità legatesi ai batteri. Siccome in tutti gli esperimenti furono impiegati volumi costanti di sospensione batterica e di soluzione fisiologica, queste curve esprimono rapporti di concentrazioni.

I risultati delle due serie di esperienze mostrano, che la quantità di sensibilizzatrice che si lega al protoplasma batterico, aumenta col crescere della quantità di siero batteriolitico adoperata; e che invece il rapporto tra la quantità di sensibilizzatrice legata e quella adoperata diminuisce col crescere di quest'ultima quantità.

Questi risultati sono simili a quelli da me ottenuti negli esperimenti citati, sull'assorbimento dell'ambocettore emolitico, e concordano quindi coi dati sperimentali di Eisenberg e Volk e con quelli di Arrhenius e Morgenroth.

Vediamo ora se ad essi è applicabile la formula di ripartizione:

$$A = kB^{\frac{2}{3}},$$

secondo la quale (essendo A la concentrazione della sensibilizzatrice nel protoplasma batterico, e B quella nel liquido ambiente), a due molecole di sensibilizzatrice libere nel liquido, ne corrisponderebbero tre legate al protoplasma dei batterii.

A tal fine, colle cifre delle due tabelle precedenti, ho calcolato i valori della costante k, che riferisco nella tabella III.

Tenuto conto dei facili errori per il metodo di dosaggio indiretto, con cui è stato necessario di eseguire gli esperimenti, questi valori possono ritenersi

come sufficientemente concordanti: e quindi è da ritenere che la suddetta formula di ripartizione valga anche per lo sensibilizzatrici batteriolitiche.

TABELLA III.

VOLUMI di siero adoperati cmc.	VALORI DELLA COSTANTE	
	Per il siero antitifico	Per il siero anticolerico
5	2.15	
3		1.07
2.500	2.35	
1.500		0.89
1	2.34	0.94
0.500	2.53	1
2.250		1.24
0 100		1.19
MEDIE . . .	2 34	1.05

CONCLUSIONI.

Il fenomeno per cui la sensibilizzatrice batteriolitica si lega al protoplasma dei batteri, è quantitativamente regolato dalle stesse leggi, secondo le quali la sensibilizzatrice emolitica si fissa agli eritrociti, e l'agglutinina ai corrispondenti corpi batterici.

In tali reazioni immunitarie, anticorpo ed antigeno non si legano tra loro secondo rapporti quantitativi costanti.

La quantità di anticorpo che si lega ad una data quantità di antigeno, aumenta col crescere della concentrazione dell'anticorpo nel liquido ambiente.

Il rapporto tra la quantità d'anticorpo che si lega all'antigeno e la sua concentrazione iniziale nel liquido, diminuisce man mano che questa concentrazione aumenta.

Tra la quantità A d'anticorpo, che si lega ad ogni unità di volume di antigeno, e quella B che rimane libera in ogni unità di volume del liquido ambiente, pare che si stabilisca l'equilibrio espresso dall'equazione:

$$A = kB^{\frac{2}{3}},$$

secondo la quale a tre molecole legate corrisponderebbero due molecole libere.

Appare pertanto molto probabile l'ipotesi che l'anticorpo si ripartisca nell'antigeno e nel liquido ambiente, come in due diversi solventi, ove assuma pesi molecolari diversi.

Matematica. — *Sulle funzioni assolutamente continue.* Nota di WITOLD WILKOSZ [1], presentata dal Socio C. SEGRE.

Diremo, col prof. Vitali (secondo una locuzione da tutti accettata), *assolutamente continua* una funzione $f(z)$ definita per $a \leq z \leq b$, se per ogni dato $\sigma > 0$ esiste un ε tale che: *Se* (α_r, β_r) *sono, per* $s = 1, 2, 3, \ldots$, *segmenti distinti interni all'intervallo* (a, b) *di somma minore di* ε, *la somma delle corrispondenti variazioni* $f(\beta_r) - f(\alpha_r)$ *non supera* σ. Ogni tale funzione è anche continua ed a variazione limitata.

I segmentini (α_r, β_r) possono anche essere in numero infinito; e la definizione posta non cambia di significato, se alle variazioni $f(\beta_r) - f(\alpha_r)$ sostituiamo il loro valore assoluto, cioè l'ampiezza dell'intervallo percorso da y, quando x percorre (α_r, β_r).

Un classico teorema del Vitali dice che: *Condizione necessaria e sufficiente affinchè esista* $f'(z)$ (*escluso al più un gruppo di misura nulla*), *e* $\int f'(z)\, dz = f(z) + \text{cost}$, *è che* $f(z)$ *sia assolutamente continua.*

Noi ci chiediamo: *Quando è vero il teorema dell'integrazione per sostituzione?* cioè: *Quando dalla* $y = \int \psi(z)\, dz$ *e dalla* $z = \varphi(x)$ *si può dedurre*

$$y = \int \psi(z)\, \varphi'(x)\, dx + \text{cost}\,?$$

Intanto, per ipotesi, la y è funzione assolutamente continua di z; e, se il teorema fosse vero, la y si dovrebbe poter considerare anche come funzione assolutamente continua della x. Intanto è ben naturale di richiedere che il teorema sia esatto per $y = z$, e quindi supporre la $z = \varphi(x)$ funzione assolutamente continua della x. Il seguente ragionamento potrebbe anzi far credere alll'esattezza del nostro teorema nell'ipotesi che:

1°) se $z = \varphi(x) = \varphi'(x)\, dx$, cioè se z è funzione assolutamente continua della x;

[1] L'A. della presente Nota è soldato nell'esercito austriaco; e io non ne ho ora notizia. Questa Nota contiene il risultato essenziale, che mi sembra nuovo e importante, di un lavoro consegnatomi in esame per la pubblicazione. Io ne ho rifatto la redazione, e ho cercato di porre in chiara luce il punto essenziale (secondo me) della questione trattata. Il presente lavoro dimostra errato un teorema enunciato (a quanto mi scriveva l'A.) in una recente edizione di un celebre trattato di analisi infinitesimale.

G. FUBINI

2°) se, variando x nel suo intervallo, la z varia nel campo ove è definita la y.

Infatti, essendo y funzione assolutamente continua della z, dato ad arbitrio un $\sigma > 0$, esiste un σ_1 tale che, se la z percorre segmenti distinti di somma inferiore a σ_1, le corrispondenti variazioni di y hanno somma minore di σ. Ed essendo z funzione assolutamente continua della x, si possono a z far percorrere segmenti di somma inferiore a σ_1, purchè si facciano percorrere alla x segmenti di somma inferiore ad un ε abbastanza piccolo; e in tal caso le variazioni corrispondenti della y hanno una somma minore di σ: la y, cioè, è funzione assolutamente continua della x.

Sarebbe dunque in ogni caso *lecita l'integrazione per sostituzione, quando alla variabile di integrazione z si sostituisca una x tale che z sia funzione assolutamente continua della x.*

Ma il precedente ragionamento è errato, perchè, pure essendo *distinti* i segmenti percorsi dalla x, possono non essere *distinti* i segmenti percorsi dalla z; cosicchè nulla si può dedurre circa le corrispondenti variazioni della y. E che anche il risultato sia falso noi proveremo qui sotto con un esempio. Ma la stessa nostra osservazione ci indica due casi molto importanti, *in cui tale integrazione per sostituzione è lecita.*

1°) *La z è funzione crescente* (o decrescente) *della x.* In tal caso infatti, se la x percorre segmenti distinti, anche la z percorre segmenti distinti.

2°) *La funzione $\psi(z)$ da integrare,* $\left[y = \int \psi(z)\,dz\right]$, *è limitata.*

In tal caso infatti, sia H una costante maggiore di tutti i valori di $|\psi(z)|$; quando la z percorre segmenti *anche non distinti* di somma minore od uguale a $\sigma_1 = \frac{\sigma}{H}$, le variazioni corrispondenti della y non superano σ [1].

I precedenti risultati si possono estendere anche a integrali tra limiti infiniti.

Ecco l'esempio a cui abbiamo sopra accennato:

Sia $y = F(z)$ definita ponendo

$$F(0) = 0 \quad , \quad F\left(\frac{1}{2^n}\right) = \frac{1}{n+1} \quad \text{per} \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

$F(z)$ funzione lineare della z in ogni intervallo $\left(\frac{1}{2^n}, \frac{1}{2^{n+1}}\right)$.

[1] Il primo di questi teoremi è dovuto al Lebesgue (Ann. Fac. des sciences Toulouse, 1909, pag. 44). Cfr. anche Hobson, Proceed. of the London Mathem. Soc., 1910.

La $F(z)$ è continua, decrescente, a variazione limitata; i numeri derivati essendo infiniti nel solo punto $z=0$, la $F(z)$ ne è l'integrale indefinito; e quindi $F(z)$ è assolutamente continua.

Sia $z=\varphi(x)$ definita ponendo

$$\varphi(0)=0 \quad ; \quad \varphi\left(\frac{1}{2^{2n}}\right)=\frac{1}{2^n} \ , \ \varphi\left(\frac{1}{2^{2n+1}}\right)=0 \quad \text{per} \quad n=0,1,2,\ldots$$

Sia $\varphi(x)$ lineare in ogni intervallo $\left(\frac{1}{2^n},\frac{1}{2^{n+1}}\right)$. Anche $\varphi(x)$ è del pari assolutamente continua.

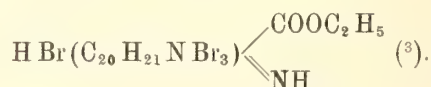
Invece la $y=F[\varphi(x)]$ non è funzione assolutamente continua della x. Infatti, le sue variazioni corrispondenti ai segmentini in cui l'intervallo $(0,1)$ è diviso dai punti

$$\frac{1}{2^{2i}},\frac{1}{2^{2i-1}},\ldots,\frac{1}{2}, \ \text{hanno per somma} \ 2\left(1+\frac{1}{2}+\cdots+\frac{1}{i+1}\right)-1;$$

la quale non solo non è limitata, ma anzi, per $i=\infty$, ha ∞ come limite. Quindi la y, pensata come funzione della x, non è neanche a variazione limitata.

Chimica. — *Ricerche sulla stricnina e brucina* [1]. Nota di R. Ciusa e L. Vecchiotti, presentata dal Socio G. Ciamician [2].

Come è stato dimostrato da uno di noi insieme con G. Scagliarini, per azione del bromo sulla soluzione acetica dell'isostricnina e successivo trattamento con alcool bollente del perbromuro che così si forma, si ottiene una sostanza $C_{23}H_{28}O_2N_2Br_4$. A questa sostanza, in base ai risultati dell'analisi ed al modo di formazione, fu assegnata la costituzione indicata dalla formula:

$$HBr(C_{20}H_{21}NBr_3)\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown NH\end{matrix} \quad (^3).$$

Le esperienze che formano oggetto di questa Nota hanno confermato che la sostanza $C_{23}H_{28}O_2N_2Br_4$ è il bromidrato della base $C_{23}H_{27}O_2N_2Br_3$.

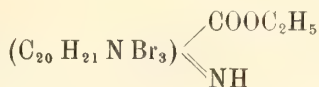
La sostanza $C_{23}H_{28}O_2N_2Br_4$, sciolta in molta acqua a freddo, fornisce, per aggiunta di ammoniaca diluita un precipitato bianco che, da prima amorfo, diventa poi cristallino: lavato con acqua e seccato su acido solforico nel

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna.

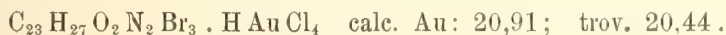
[2] Pervenuta all'Accademia il 4 settembre 1914.

[3] Questi Rendiconti, XXI, 2°, pag. 84.

vuoto sino a peso costante, dà all'analisi, numeri che concordano con quelli richiesti dalla formula

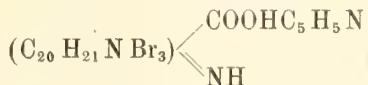
$$(C_{20}\,H_{21}\,N\,Br_3)\langle{}^{COOC_2H_5}_{NH}$$

$C_{23}\,H_{27}\,O_2\,N_2\,Br_3$ calcolato C: 45,77 H: 4,47
trovato C: 45,72 H: 4,83.

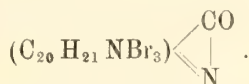
Questa base si presenta sotto forma di piccolissimi aghetti incolori, discretamente solubili in alcool ed in etere. Le soluzioni in alcool, per riscaldamento, si alterano facilmente. Riscaldato nel tubicino, imbrunisce senza fondere. Si scioglie facilmente negli acidi minerali e nell'acido acetico diluito. Per aggiunta di cloruro d'oro alla soluzione cloridrica della base, si ottiene un cloroaurato sotto forma di aghetti gialli, pochissimo solubili in acqua:

$C_{23}\,H_{27}\,O_2\,N_2\,Br_3\,.\,H\,Au\,Cl_4$ calc. Au: 20,91; trov. 20,44.

L'azione farmacologica del bromidrato $C_{23}\,H_{28}\,O_2\,N_2\,Br_4$, come è risultato da esperienze eseguite sulla rana, è decisamente stricnica.

Era naturale, dopo questi risultati, di ricercare se fosse possibile introdurre nell'isostricnina stessa, ed eventualmente anche nella stricnina, un atomo di bromo per azione dell'acido bromidrico. Da esperienze che saranno pubblicate più avanti, si ha che, scaldando in tubo chiuso, il bromidrato dell'isostricnina con acido bromidrico alcoolico, si ottiene una magnifica sostanza cristallina, che all'analisi dimostra essere il bromidrato di una sostanza bromurata. Il bromidrato di stricnina, nelle stesse condizioni d'esperienza, non reagisce.

Come fu dimostrato nella Nota precedente (loc. cit.), scomponendo il perbromuro dell'isostricnina con carbonato sodico, si ottenne una sostanza che fu cristallizzata dalla piridina bollente. Si ebbe così una sostanza $C_{26}\,H_{28}\,O_2\,N_3\,Br_3$ che fu considerata come il sale di piridina,

$$(C_{20}\,H_{21}\,N\,Br_3)\langle{}^{COOHC_5\,H_5\,N}_{NH}\,,$$

formatasi per azione della piridina bollente e dell'acqua [1] sulla sostanza

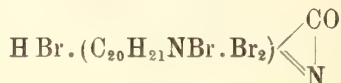
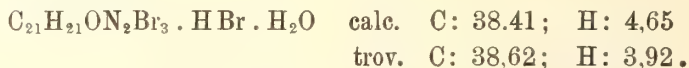
$$(C_{20}\,H_{21}\,NBr_3)\langle{}^{CO}_{N}\!\!\big|\;.$$

Avendo ripetuto le esperienze, abbiamo potuto constatare che la natura dei prodotti di scomposizione del perbromuro varia a seconda del modo, della

[1] Come si disse, per purificare la sostanza, si scioglieva il prodotto grezzo in piridina a caldo: per aggiunta di alcool, si aveva un precipitato cristallino.

temperatura e della concentrazione dei reattivi coi quali si scompone il perbromuro stesso. Risultati costanti si ottengono quando il perbromuro, precedentemente lavato con acido acetico e seccato su potassa, venga scomposto prima con carbonato sodico diluito, e poi con ammoniaca diluita. In questa maniera si ottiene una sostanza giallognola polverulenta, insolubile in acqua e negli alcali [1], che è un miscuglio di diverse sostanze bromurate. Si riesce ad ottenere un prodotto unico cristallino, estraendo la sostanza, così ottenuta, con acido bromidrico diluito bollente. Per raffreddamento si separano delle squamette giallognole; costituiscono esse un bromidrato che fu purificato ricristallizzandolo dall'alcool. All'analisi si hanno numeri che concordano con quelli richiesti dal bromidrato,

$$HBr.(C_{20}H_{21}NBr.Br_2)\begin{matrix} \diagup CO \\ | \\ \diagdown N \end{matrix}$$

più una mol. d'acqua

$C_{21}H_{21}ON_2Br_3 . HBr . H_2O$ calc. C: 38.41; H: 4,65
trov. C: 38,62; H: 3,92.

Nel vuoto su acido solforico l'acqua non si elimina: si ha invece perdita di peso scaldando la sostanza a 100°. I numeri ottenuti sono però discordanti fra di loro ed assai più elevati del calcolato (8,13 e 6,9 invece di 2,87) per il fatto che la sostanza si altera quando venga riscaldata.

Le ricerche sull'isostricnina verranno continuate.

Per azione dell'acido nitrico sulla brucina si ottiene, come è noto, la cacotelina che, secondo le ricerche di H. Leuchs, deve essere considerato come il nitrato di una base nitrata $C_{21}H_{21}O_5N_2 . NO_2$ e che deriva dalla brucina per saponificazione dei due metossili, e per l'introduzione di un gruppo nitrico; contiene poi un atomo d'ossigeno in più. Per azione dell'acqua di bromo si ottiene, come ha dimostrato uno di noi [2], l'acido $C_{19}H_{22}O_6N_2$, che più non contiene il gruppo nitrico e contiene due atomi di carbonio di meno. Le esperienze intraprese per avere dei dati nella costituzione di questo acido non hanno dato ancora alcun risultato.

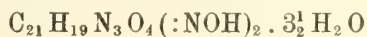
Migliori risultati hanno dato le ricerche sulla cacotelina, di cui era stato fatto cenno in una Nota precedente [3]: per azione dell'idrossilamina si ottiene assai facilmente una diossima.

[1] Da 5 grammi di isostricnina si ottengono in questa maniera 11 grammi di sostanza. Se la reazione portasse esclusivamente alla formazione del corpo $C_{21}H_{23}ON_2Br_3$, si dovrebbero avere gr. 8,3 di sostanza: evidentemente si formano anche prodotti più bromurati.

[2] R. Ciusa e G. Scagliarini, questi Rendiconti, XIX, 2°, pag. 507.

[3] Questi Rendiconti, XIX, 1°, pag. 561.

Gr. 5 di cacotelina si sciolgono nella quantità sufficiente di carbonato sodico, ed alla soluzione si aggiunge una soluzione di gr. 3 di cloridrato di idrossilamina in carbonato sodico. Si ha quasi subito un abbondante precipitato cristallino; contemporaneamente si nota svolgimento di CO_2. Il precipitato così ottenuto viene purificato sciogliendolo in potassa e precipitandolo con una corrente di anidride carbonica. La diossima così ottenuta si cristallizza infine dall'acqua leggermente acidificata con acido acetico. Questa diossima contiene acqua di cristallizzazione che perde lentamente nel vuoto, e che riprende immediatamente all'aria: abbiamo dovuto perciò rinunziare ad analizzare la sostanza secca. Dopo che la sostanza fu purificata e seccata su acido solforico, fu lasciata in una campana, non chiusa perfettamente, sino a peso costante. La sostanza brucia con estrema difficoltà, e, se non è bene mescolata coll'ossido di rame, deflagra. All'analisi si hanno numeri che concordano con quelli richiesti dalla formula

$$C_{21}H_{19}N_3O_4(:NOH)_2 . 3\tfrac{1}{2} H_2O$$

Calc.	C: 50,19	H: 5,57;	N: 13,97;	H_2O: 12,55
Trov.	C: 49,82; 49,99	H: 5,45; 5,73	N: 14,26; 13,56;	H_2O: 11,53.

Questa sostanza si presenta sotto forma di aghi giallo-oro fondenti a 319-320°; a temperatura più elevata deflagra. Si scioglie nell'acqua bollente leggermente acidificata con acido acetico, negli acidi minerali anche a freddo, e negli alcali: non si scioglie nei solventi organici comuni.

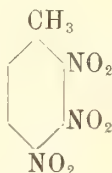
Facciamo notare che, secondo H. Leuchs, alla base della cacotelina spetta la formula $C_{21}H_{21}O_7N_3$: secondo i numeri da noi avuti all'analisi, la nostra sostanza sarebbe la diossima di un dichetone $C_{21}H_{19}N_3O_4 \cdot \langle {}^{O}_{O}$ che differisce dalla base della cacotelina per una molecola d'acqua in meno. Occupandoci attualmente di questa diossima, *della quale ci riserviamo lo studio*, e dei suoi derivati, speriamo di avere quanto prima dei dati ulteriori sulla sua costituzione.

Questo lavoro vien pubblicato ora, e non completo, avendo dovuto, per ragioni indipendenti dalla mia volontà, interrompere la collaborazione col mio collega dott. Luigi Vecchiotti.

Chimica. — *Ricerche sopra i nitroderivati aromatici.* — II. *Acidi trinitrobenzoici e dinitrotoluidine corrispondenti ai trinitrotolueni β e γ* (1). Nota di MICHELE GIUA, presentata dal Socio G. KOERNER.

Sui trinitroderivati del toluene la nostre conoscenze non sono ancora molto estese, tanto che, dei sei isomeri possibili, se ne conoscono tre. Di questi, solamente il derivato α, il trinitrotoluene simmetrico, che in questi ultimi anni ha acquistato grande importanza per il suo impiego nella tecnica come esplodente per uso della marina e della guerra, in sostituzione dell'acido picrico, è stato studiato abbastanza diffusamente.

Gli altri due, il derivato β e il γ, sono conosciuti per lo studio di Hepp (2); questi giunse a dare la formula di costituzione per il trinitrotoluene γ. La costituzione dell'isomero β è rimasta, fino a pochi mesi fa, sconosciuta. W. Will (3), in uno studio recentissimo, ha ad esso attribuito la seguente formola di costituzione:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \text{(anello benzenico con } NO_2 \text{ in 2, 3, 4)} \\ NO_2 \end{array}$$

Questa formola concorda col fatto, ben stabilito da Will, che il β-trinitrotoluene si forma per nitrazione del binitrotoluene $1:CH_3$-$2:3:NO_2$ e $1:CH_3$-$3:4:NO_2$; e dà, per trattamento con solfuro ammonico, una dinitrotoluidina, la quale con la reazione di Griess elimina il gruppo NH_2 dando il binitrotoluene $1:CH_3$-$2:4:NO_2$.

Sull'azione del solfuro ammonico su questo composto ci fermeremo in seguito, perchè, da quanto sarà esposto più oltre, risulta che l'ammoniaca agisce sul trinitrocomposto sostituendo, anche nelle condizioni ordinarie, un gruppo $—NO_2$ con un gruppo $—NH_2$.

Degli acidi trinitrobenzoici di cui si prevede l'esistenza, è noto soltanto il simmetrico, che si ottiene per conveniente ossidazione del gruppo $—CH_3$ dell'α-trinitrotoluene. Questo acido ha avuto una grande importanza per lo stabilirsi su basi sperimentali della così detta *legge dell'eterificazione*, di V. Meyer, che può esprimersi così:

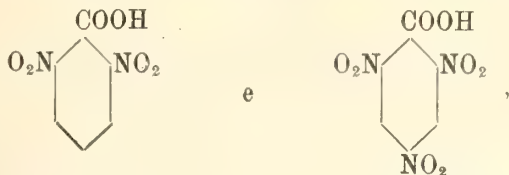
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica della Società d'incoraggiamento di Milano.

(2) Annalen der Chemie, *215*, 366 (1882).

(3) Berichte der deut. chem. Gesell., *47*, 704 (1914).

Quando, in un acido benzoico sostituito, le due posizioni ORTO *al carbossile sono occupate da gruppi come* NO_2, Cl, Br, CH_3, *la eterificazione coi mezzi ordinarî o non è possibile, o avviene difficilmente.*

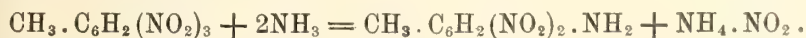
Questa legge, corroborata da molti fatti sperimentali, vale soprattutto per gli acidi

COOH — O_2N — NO_2 (anello benzenico) e COOH — O_2N — NO_2 — NO_2 (anello benzenico),

i quali dànno gli eteri attraverso il cloruro-acido.

Gli acidi trinitrobenzoici, che descrivo in questa Nota, furono da me preparati per ossidazione del gruppo —CH_3 del trinitrotoluene β e γ, e dànno, nelle condizioni ordinarie, molto facilmente gli eteri. Ciò concorda pienamente con i risultati avuti da Will ed esclude che al β-trinitrotoluene sia da assegnare una formola di costituzione con due gruppi nitro in posizione *orto* al carbossile.

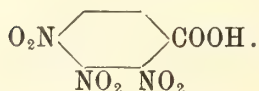
Il β- e γ-trinitrotoluene si distinguono nettamente fra loro per una reazione colorimetrica trovata da Will (loc. cit.); queste due sostanze disciolte in acetone, e addizionate di ammoniaca dànno, la prima, una colorazione verde; la seconda una colorazione bleu intensa. Avendo osservato che queste colorazioni volgevano, dopo un certo tempo, ad un color rosso più o meno intenso, ho voluto studiare l'azione dell'ammoniaca su cotesti due nitrocomposti in soluzione di acetone [1]. Ho così potuto constatare che l'ammoniaca, nelle condizioni ordinarie, sostituisce un gruppo —NO_2 con uno —NH_2. Con questa reazione, già nota per gli studî di G. Körner e di Laubenheimer, è possibile ottenere le dinitrotoluidine corrispondenti al trinitrotoluene β e γ in un grado notevole di purezza.

La reazione, che si compie già nelle condizioni ordinarie, è esprimibile dall'equazione seguente:

$$CH_3 . C_6H_2(NO_2)_3 + 2NH_3 = CH_3 . C_6H_2(NO_2)_2 . NH_2 + NH_4 . NO_2 .$$

Probabilmente nella prima fase della reazione, indicata dalla colorazione che si ottiene dapprima per azione dell'ammoniaca su entrambi i trinitrotolueni β e γ, ha luogo un prodotto di addizione dell'ammnoiaca a un gruppo nitro, come avviene col trinitrotoluolo simmetrico [2].

[1] Il prof. G. Körner al quale parlai di questa reazione, mi accennò che l'azione del solfuro ammonico su questi due trinitrotolueni è da interpretarsi nel senso che già l'ammoniaca in soluzione alcoolica sostituisca un gruppo nitro con uno amidico alla temperatura ordinaria. Colgo questa occasione per ringraziare sentitamente il prof. G. Körner per i consigli datimi.

[2] Cfr. A. Korczynski, Chem. Zentralblatt (1908), II, 2009.

Acido trinitrobenzoico

Gr. 2,5 di trinitrotoluene β (¹) sciolti in cc. 8 di acido nitrico ($d = 1,52$), si scaldarono per 6 giorni, in tubo chiuso, fra 150 e 160°, e per un giorno a 210°. Si ottenne una sostanza cristallizzata dall'acido in grossi prismi che, fatti di nuovo cristallizzare da acqua o benzene, fondono a 202-203°, con svolgimento sopra 219°, di anidride carbonica. La soluzione dell'acido nitrico, versata nel volume doppio di acqua, fornì pure la stessa sostanza.

Questa sostanza, fatta cristallizzare da benzene e seccata a 105° fino a peso costante, dette, all'analisi, i seguenti risultati:

gr. 0,1535 di sostanza dettero gr. 0,1890 di CO_2 e gr. 0,0208 di H_2O;
gr. 0,2171 di sostanza dettero c. c. 29,9 di N ($t = 19°$, H = 757 mm.)

$C_7H_3O_8N_3$ (257,05)	Calcolato	C 32,67,	H 1,17,	N 16,35
	Trovato	» 32,33,	» 1,50,	» 16,03.

Un più conveniente modo di preparazione di quest'acido trinitrobenzoico si ha ossidando il β-trinitrotoluene con acido cromico in acido solforico concentrato. A gr. 5 di β-trinitrotoluene, sciolti in 200 cc. di acido solforico concentrato, si aggiungono, a poco a poco e agitando, gr. 6 di acido cromico in modo che la temperatura si mantenga fra 50 e 60°.

Dopo 4 ore, si getta in acqua e ghiaccio il prodotto e si ottiene l'acido abbastanza puro.

L'acido trinitrobenzoico 1:2:3:4 è molto solubile in alcool e acetone; solubile in acqua e benzene, poco in cloroformio, e insolubile in etere di petrolio.

(¹) Il trinitrotoluene β e γ furono da me preparati nitrando il mononitratoluene *meta* con un miscuglio nitricosolforico perfettamente anidro, contenente 30 % di acido nitrico. Nel passaggio dal mononitro- al trinitro- la reazione, quando si operi con più di 100 gr. di mono- tende a superare i 130°, il che è bene impedire. Ho operato convenientemente nitrando ogni volta nei palloni di vetro comuni il mononitrotoluene nel modo seguente: a gr. 100 di mononitro si aggiungono a poco a poco gr. 250 di miscuglio nitrico-solforico, agitando in modo che la temperatura non superi i 100°; e infine si riscalda a b. m. per 6 ore. Versando in acqua e ghiaccio, si ottiene un olio (gr. 140 circa), formato da un miscuglio di binitrotolueni [cfr. Häussermann e Grell, Berichte, *27*, 2220 (1894)]. Quest'olio si nitra di nuovo versandolo in 500 gr. di miscuglio nitrico-solforico e riscaldando, dopo finita la reazione vivace, a b. m. per 6 ore circa. Si ottiene in tal modo una miscela dei trinitrotolueni β e γ che si separano per cristallizzazione frazionata dal alcool. La separazione è lunga e penosa, ma si giunge a prodotti puri. In molte preparazioni non ho trovato nel miscuglio dei due cennati trinitrotolueni più del 15 % dell'isomero β.

Con gli alcali si colora in rosso oscuro, ma la colorazione appare dopo l'aggiunta di una molecola di alcali. Sull'azione degli alcali su questo e sull'altro acido che descrivo in seguito, come pure sull'eliminazione di anidride carbonica per ottenere i corrispondenti trinitrobenzeni, mi fermerò in un'altra comunicazione.

Etere etilico dell'acido 1:2:3:4 trinitrobenzoico.

Gr. 2 di acido, sciolti in 10 cc. di alcool (95 °/₀), si trattarono con cc. 1,5 di acido solforico concentrato e si scaldò all'ebollizione per 10′. Per raffreddamento, si ottenne una sostanza cristallizzata in aghi fusibili a 79-80°.

La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, all'analisi dette i seguenti risultati:

gr. 0.1495 dettero cc. 19,4 di N ($t = 19°$, H = 750 mm.).

$C_9H_7O_8N_3$ (285,08) Calcolato N 14.74
Trovato » 14.96.

È molto solubile in acetone, cloroformio, benzene ed etere; poco in etere di petrolio.

Sale d'argento:

$C_6H_2(NO_2)_3 — COO\,Ag$. (¹).

Fu preparato trattando una soluzione acquosa satura dell'acido a 45°, con una soluzione di nitrato d'argento al 10 °/₀. Si separa, dopo poco tempo, una sostanza cristallizzata in un conglomerato di aghi che all'aria ingialliscono.

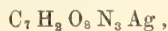
Fatto cristallizzare da acqua e seccata a 100°, la sostanza dette, alla analisi, i seguenti risultati:

gr. 0.1821 dettero gr. 0.0535 di Ag.

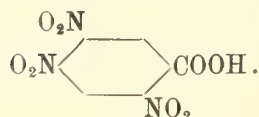
$C_7H_2O_8N_3Ag$ (363,92) Calcolato Ag 29.64
Trovato » 29.43

Questo sale, scaldato sopra 230°, esplode con violenza.

(¹) Il sale d'argento dell'acido trinitrobenzoico simmetrico che io preparai nel modo sopra indicato, è in lamelle splendenti, leggermente giallognole e non rossastre come viene descritto da Tiemann e Iudson (Berichte, *3*, 224). Questo sale si mantiene inalterato anche dopo varî mesi di esposizione alla luce diffusa. L'analisi corrisponde alla formola

$C_7H_2O_8N_3Ag$,

già dato da Tiemann e Iudson.

Acido trinitrobenzoico;

$$O_2N \quad O_2N\langle\quad\rangle COOH. \quad NO_2$$

Gr. 4 di trinitrotoluene γ, sciolti in cc. 10 di acido nitrico ($d = 1,52$), si scaldarono per quattro giorni a 150-160°. Versando il liquido in acqua e ghiaccio, si ottenne una sostanza che cristallizza da acqua in lamelle lucenti, fusibili a 190-191°, con svolgimento di anidride carbonica.

Quest'acido trinitrobenzoico si prepara con ottimo rendimento ossidando il γ-trinitrotoluene con acido cromico, nel modo or ora descritto.

La sostanza, seccata a 105° fino a peso costante, dette, all'analisi, i seguenti risultati:

gr. 0,1927 di sostanza dettero gr. 0,2289 di CO_2 e gr. 0,0241 di H_2O;
gr. 0,1864 di sostanza dettero cc. 26,1 di N ($t = 16°$, $H = 748$ mm.).

$C_7H_3O_8N_3$ (257,05)	Calcolato	C 32,67,	H 1,17,	N 16,35
	Trovato	» 32,40,	» 1,39,	» 16,20

È molto solubile in alcool ed in etere; solubile in benzolo e pochissimo in etere di petrolio. Cogli alcali dà una colorazione giallo-rossastra.

Etere etilico dell'acido 1:2:4:5 trinitrobenzoico.

Gr. 2 di acido, sciolti in cc. 15 di alcool (95 %) e trattati con cc. 1,5 di acido solforico concentrato, si fecero bollire per 15'; si ottenne per raffreddamento una sostanza in lamelle lucenti, che fu fatta cristalizzare da alcool diluito, fusibile a 84°.

La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, ha dato, all'analisi, i seguenti risultati:

gr. 0,2358 dettero cc. 29,5 di N ($t = 18$, $H = 756$ mm.).

$C_9H_7O_8N_3$ (285,08)	Calcolato	N 14,74
	Trovato	» 14,59.

È solubile in acetone, cloroformio, benzene ed etere; poco solubile in etere di petrolio.

Etere metilico.

Si prepara come l'etere etilico, facendo bollire con alcool e acido solforico l'acido trinitrobenzoico. Gettando in acqua la soluzione in alcool metilico, si ottiene una sostanza che, fatta cristallizzare da alcool metilico diluito, fonde a 102°.

La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,1536 dettero cc. 20,6 di N ($t = 19$, $H = 749$ mm.).

$C_8H_5O_8N_3$ (271,07)	Calcolato	N	15,50
	Trovato	»	15,41

È solubile nei solventi organici più comuni; anche in etere di petrolio, e pochissimo in acqua bollente.

Sale d'argento.

Si ottiene da una soluzione acquosa dell'acido, per aggiunta di una soluzione di nitrato d'argento (10 %). Cristallizza da acqua.

gr. 0,1248 di sostanza dettero gr. 0,0366 di Ag.

$C_7H_2O_8N_3Ag$ (363,92)	Calcolato	Ag	29,64
	Trovato	»	29,32

Riscaldandolo, esplode.

Azione dell' ammoniaca sul trinitrotoluene β e γ in soluzione di acetone.

Gr. 1,14 di *β-trinilrotoluene* sciolti in cc. 15 di acetone, si trattarono con cc. 1,5 di ammoniaca (17 %). Si ottenne subito una colorazione verde che, dopo alcune ore, divenne rossa. Si lasciò stare per una giornata; e quindi si versò in acqua, ottenendo una sostanza gialla oleosa che subito si solidificò. Per cristallizzazione da acido acetico, si ottennero aghi lunghi e lucenti, fusibili a 93-94°.

La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,1186 dettero cc. 22,1 di N ($t = 20°$, $H = 742$).

$C_7H_7O_8N_3$ (197,08)	Calcolato	N	21,32
	Trovato	»	21,19

Gr. 2,27 di *γ-trinitrotoluene*, sciolti in cc. 25 di acetone, si trattarono con cc. 3 di ammoniaca (17 %), ottenendo una colorazione azzurra intensa. Si lasciò stare per una giornata, e, versando in acqua, si ottenne una sostanza colorata in giallo oscuro che, cristallizzata da acido acetico, dette aghi fusibili a 192-193°.

La sostanza, seccata in stufa a 110° fino a peso costante, dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,1298 di sostanza dettero cc. 24,5 di N ($t = 19°$, $H = 739$).

$C_7H_7O_4N_3$ (197,08)	Calcolato	N	21,32
	Trovato	»	21,45.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Socio Carlo Viola legge la seguente Commemorazione del Socio straniero Enrico Rosenbusch.

Nell'odierna apertura dell'anno accademico, accingendomi a ricordare il Socio straniero estinto in quest'anno, Socio che ebbe grandissima parte nel rinnovamento degli studî e nelle ricerche petrografiche, sorge spontaneo nell'animo mio lo stridente contrasto fra la pacifica riunione accademica, ove convengono scienziati d'ogni paese, e lo stato tempestoso, che affligge le nazioni europee di alta coltura in guerra fra loro. Col cuore straziato da questa immane sventura, ricorderò il sommo petrografo, che ha lottato per circa 40 anni col fine disinteressato di puro idealismo per la scienza; è questi Enrico Rosenbusch, che dalla Germania irradiò per tutto il mondo una nuova e razionale scuola di petrografia, come Lapworth, presidente della Società geologica di Londra, ebbe a dire di lui nel 1903, quando gli fu decretata la medaglia Wollaston, la più alta onorificenza che la Società geologica inglese conferisce: « nessuno esercitò tanta influenza nel progresso della petrografia quanto Rosenbusch ».

Enrico o Harry Rosenbusch nacque il 24 giugno 1836 in Einbeck, annoverese, da modesti parenti, e potè compiere la sua educazione e istruzione media con stenti e privazioni.

Se da un lato Rosenbusch, per ragioni di nascita, di parentado e di ambiente, ebbe, quasi direi, tracciata la via mineraria, poichè i suoi antenati lavoravano nelle miniere di Andreasberg nell'Harz con modesti guadagni, dall'altro lato i primi suoi studî esemplari e la sua inclinazione lo portarono alla filologia; e infatti sappiamo Rosenbusch nel 1855 attendere ai corsi su Pindaro, Aristotele, Molière ecc., nell' Università di Gottinga.

Ma due anni appresso, per mancanza di mezzi, Rosenbusch, interrotti gli studi universitarî, esulò nel Brasile come precettore, auspice una munifica famiglia brasiliana (de Vianna Bandeira) di Bahia. La varia e rigogliosa natura dell'America meridionale lo spinse probabilmente all'amore per le scienze naturali; o ne risvegliò forse la tendenza assopita, ereditata dagli avi suoi; certo è che ritornato in patria, 5 anni dopo, nel 1862, riprese gli studî universirarî nella facoltà di scienze naturali in Heidelberg e Freiburg, frequentando gli istituti di Bunsen e Blum, e subendone il benefico influsso.

Ciò nonpertanto, Rosenbusch, naturalista, non fu meno filologo, come si rispecchia nei numerosi suoi scritti di geologia. Egli conseguì la laurea con una tesi sulla nefelinite di Katzenbuckel, *de nephelinite*, pubblicata nel 1869 [1],

[1] H. Rosenbusch, *Der Nephelinit vom Katzenbuckel,* pag. 75, Freiburg 1869. *Dissertation und Habilitationsschrift.*

non più giovanissimo, ma anzi già maturo nella scienza, nella quale poi lavorò quasi per 40 anni senza interruzione; e ciò torna alla mente di chi legge la sua tesi di laurea colma di citazioni e di osservazioni, non relativamente a una determinata specie litologica, ma bensì intorno ad una unità complessa; là è tracciata l'orma degli sviluppi posteriori, in cui si estese l'attività del Rosenbusch, cioè struttura, costituzione chimica, composizione mineralogica e carattere geologico delle roccie. Rosenbusch da un lato, e Lossen dall'altro, lavorando insieme, conseguirono la più elevata concezione petrografica, che mai ancora fosse raggiunta.

La fama mondiale di Rosenbusch nella scienza si stabilì col contemporaneo concorso di due fattori, che in generale non si ritrovano sempre uniti con la stessa efficacia nei grandi collaboratori dell'umano progresso: intendo dire come insegnante e come ricercatore delle leggi naturali. E di Rosenbusch si deve giudicare che fu l'uno e l'altro insieme; e infatti nessuno più di lui irradiò tanti allievi, e nessun petrografo ebbe più soddisfazione di lui nel vedere accolti, dopo breve tempo, discussi e ampliati i principî da lui posti sulle unità geologiche.

Arrivato appena all'inizio della sua carriera universitaria, come privato docente a Freiburg, titolo disputatogli dall'Università di Heidelberg, pubblicò nel 1873 la *Fisiografia microscopica dei più importanti minerali delle roccie* (¹), riempiendo così una lacuna che era sentita, non ostante i lavori di Sorby, Vogelsang e Zirkel, e che in breve volger di tempo si divulgò fra gli allievi e i docenti; il libro fondamentale, scritto col proposito di agevolare lo studio ai suoi uditori, divenne un manuale scientifico originale per gli insegnanti e per tutti coloro che si dedicarono alle osservazioni petrografiche, perchè contenente i più esenziali dati meccanici e ottici dei minerali; guidato sempre Rosenbusch dalla intuizione costante, che la conoscenza dei singoli minerali riesce allora completa, quando è unita a quella dell'intero corpo, di cui essi fanno parte.

Con la fisiografia microscopica dei minerali, Rosenbusch pubblicò un lavoro sulla analisi microchimica nelle sezioni sottili (²), quasi a complemento di quella; e attese alla costruzione di un microscopio polarizzatore per lo studio delle rocce in sezioni sottili, più pratico e semplice di quanto allora si disponeva (³). Ben è vero che l'analisi microchimica ebbe poscia uno sviluppo straordinario per opera sovrattutto di Streng, Haushofer, Bořicky, Fouqué, Behrens ed altri; ed è anche vero che, in seguito, microscopî più

(¹) H. Rosenbusch, *Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine. Ein Hilfsbuch bei mikroskopischen Gesteinsstudien,* Bd. I. *Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien.* Stuttgart, 1873.

(²) H. Rosenbusch, *Ueber eine Verbesserung mikroskopischer Gesteinsuntersuchungen.* N. Jahrb. f. Min. etc., 1871, pp. 914-918.

(³) H. Rosenbusch, *Ein neues Mikroskop für mineralogische und petrographische Untersuchungen.* N. Jahrb. f. Min. etc., 1876, pp. 504-513.

completi e propri per le roccie presero il posto di quello ideato da Rosenbusch e fabbricato da Fuess. Altri metodi ottici sostituirono quelli allora conosciuti, soprattutto col contributo di Becke, Fedorow, Michel-Lévy, Klein ecc.; come ancora nuovi manuali dippoi vennero alla luce, quali quelli di Michel-Lévy, Lacroix, Weinschenk, Schroeder, Duparc, Wright ecc.; ma è nondimeno certo che il seme di questi perfezionamenti si trova cosparso nella prima opera di Rosenbusch.

Non era ancora passato un anno da questo lavoro preparatorio di Rosenbusch, che già comparvero nel 1872 gli *Studî petrografici sulle rocce di Kaiserstuhl* (¹), con la nuova specie *limburgite*, segnando così un nuovo passo nella originale concezione del giovane petrografo, sulle rocce come corpo geologico.

Nessuno meglio di lui aveva allora la preparazione sufficiente per occupare la nuova cattedra nella giovane Università di Strassburgo e come collaboratore nell'Istituto geologico dell'Alsazia e della Lorena.

Là Rosenbusch estrinseca la duplice attività, come insegnante e come petrografo, pubblicando varî lavori, fra i quali citerò la celebre monografia riguardante gli *scisti cristallini di Steiger e la zona di contatto con i graniti di Barr-Andlau e Hohwald* (²), lavoro notevolissimo non tanto per la esposizione e determinazione di una regione geologica importante, quanto per i singoli problemi posti e discussi circa la metamorfosi regionale e di contatto con alterazione o no del contenuto mineralogico, la struttura degli scisti cristallini derivanti o no da roccie sedimentarie analoghe, e l'azione continuativa degli agenti geologici ecc.

Per quanto riguarda la sistematica delle roccie, la scuola allora dominante era quella di Zirkel, con qualche modificazione apportatavi da Roth, critico insigne più che naturalista; e Rosenbusch non reputava giunto il momento per modificarla sostanzialmente, nè la prima edizione della sua *Fisiografia microscopica delle roccie* (³), come continuazione della fisiografia mineralogica pubblicata nel 1877, si scostava di molto da manuali di tal genere.

Un passo innanzi più decisivo verso la nuova mèta è stato intrapreso da Rosenbusch nel 1882 con una breve comunicazione (⁴) sul *modo di essere*

(¹) H. Rosenbusch, *Petrographische Studien an den Gesteinen des Kaiserstuhls.* N. Jahrb. f. Min. etc., 1872, pp. 35-65 e 135-170.

(²) H. Rosenbusch, *Ueber die Phänomene, welche den Kontakt des Granits mit Tonschiefern zu begleiten pflegen, insbesondere bei Barr-Andlau in den Vogesen,* N. Jahrb. f. Min. etc., 1875, pp. 849-851; id., *Die Steiger Schiefer und ihre Kontaktzone an den Granititen von Barr-Andlau und Hohwald,* Abhandl. z. geol. Spezialkarte v. Elsass-Lothringen, Bd. I, 1877, XXVII-XXIX, 79-393, 1877.

(³) H. Rosenbusch, *Mikroskopische Physiographie ecc.,* Bd. II. *Mikroskopische Physiographie der massigen Gesteine,* Stuttgart 1877, pag. 596.

(⁴) H. Rosenbusch, *Ueber das Wesen der körnigen und porphyrischen Struktur bei Massengesteinen.* N. Jahrb. f. Min. etc., 1882, II, pp. 1-17.

della struttura granitica e porfirica nelle roccie massiccie, rilevando che la differenza di esse appoggia sulla successione nella cristallizzazione degli elementi, dovendosi assegnare una unica fase alla struttura granitica e due alla porfirica, e mettendo persino in luce, con questo diverso modo di presentarsi delle roccie, una diversa genesi: quella dovuta al consolidamento del magma in un sol tempo e perciò effettuantesi nelle regioni profonde o abissali; questa alla solidificazione in due tempi degli stessi elementi, e perciò prima nelle regioni abissali e poscia nel susseguente e ultimo periodo della effusione del magma.

Rosenbusch stabilì inoltre una regola di cristallizzazione in ogni fase, distinguendo la struttura granitica o ipidiomorfa, ove la formazione e separazione dei minerali avviene in ordine alla loro decrescente basicità (i sulfuri e gli ossidi primi, il quarzo ultimo), e la struttura diabasica, ove i feldispati si differenziano o prima o unitamente ai pirosseni.

Ma il nuovo passo era appena all'inizio di quanto ancora rimaneva da farsi; e ognuno ricorda quale polemica esso tuttavia sollevò, specialmente nella scuola francese capitanata allora da Michel-Lévy, che a tutte le roccie indistintamente, di qualunque struttura esse fossero, attribuiva due tempi di consolidazione del magma: polemica che poteva essere troncata sul nascere, se veramente caratteri esenziali fossero stati illuminati sufficientemente dall'esperienza o dall'osservazione. Del resto, la regola di Rosenbusch deve essere intesa con le restrizioni che ad essa furono attribuite, perchè l'ordine di cristallizzazione, osservava lo stesso Rosenbusch, dipende ancora e notevolmente dalla proporzione delle singole sostanze che si trovano in soluzione, e, nel caso specifico, dalla quantità di silice ($Si\,O_2$) rispetto agli ossidi metallici mono- e bivalenti, e dal rapporto di questi ultimi. Lagorio, Voigt e Dölter, facendo altre osservazioni e seguendo un altro ordine d'idee, pervennero, su per giù, allo stesso risultato.

La via lentamente percorsa nello stabilire alcuni capisaldi sul modo di presentarsi delle roccie, fece finalmente capo a una sistematica, che si può ben dire portò la rivoluzione in petrografia; essa è data nella seconda edizione della *Fisiografia delle roccie massiccie* [1], apparsa nel 1887, di cui ben a ragione Rosenbusch disse che era interamente rifatta; e noi possiamo aggiungere che è un'opera nuova, nuova nella storia, nella letteratura, nei particolari e nell'insieme, più non essendo una semplice fisiografia delle roccie, ma un completo trattato di petrografia poggiato su nuove basi, e costruito con parte del vecchio materiale; trattato che ha non solo aperto infinite discussioni, rinfocolando vecchi rancori, e tenute ancora più divise le

[1] H. Rosenbusch, *Mikroskopische Physiographie* ecc., Bd. I; *Die petrographisch wichtigen Mineralien*, Zweite gänzlich umgearbeitete Auflag. Stuttgart, 1885, 8°, XIV, u. 664 p. Mit 177 Holzschnitten, 26 Tafeln in Photographiedruck und der Newton'schen Farbenskala in Farbendruck.

varie scuole, ma, quello che più importa, rinvigorito lo spirito di osservazione e spianata la via a una naturale sistematica delle roccie.

« Le masse rocciose della terra sono i documenti », così si esprimeva Rosenbusch nella sua prefazione, « nei quali la storia del nostro pianeta è « raccolta in una vera scrittura lapidale; essa non è scienza descrittiva, ma « la filosofia naturale della storia della nostra terra. Donde emerge che una « sistematica naturale delle roccie deve essere principalmente genetica. Il « mezzo per arrivarvi è la struttura, che esplica la genesi e la storia come « fattori caratteristici nelle principali suddivisioni delle roccie.

« Dal rapporto che passa fra giacimento, struttura, costituzione mine- « ralogica, composizione chimica, ed età delle roccie eruttive, emerge che una « sistematica naturale si baserà in primo luogo sul carattere del giacimento, « come quello che ne determina la struttura, e i minerali che ne fanno parte; « in seconda linea vengono i minerali costituenti e la composizione del « magma; e solo in ultimo l'età ».

Guidato da questi principî, Rosenbusch distingueva le roccie abissali con struttura granitica, dalle roccie effusive con struttura porfirica, lasciando in mezzo le roccie filoniane, che necessariamente sono il congiungimento delle une e delle altre nell'apparecchio geologico, e dipendono dalle prime pel loro contenuto chimico complessivo, come derivanti dallo stesso magma. Questa fu l'idea direttiva del Rosenbusch; non tutto però fu subito accolto; non si riteneva nemmeno che le roccie filoniane fossero state bene individuate; il nome stesso ne sembrava improprio o poco felice, poichè roccie analoghe appariscono ancora al contorno delle roccie intruse, e neanche le filoniane possono essere disgiunte dalle abissali; ma è indubitato che il nuovo indirizzo portò un rapido progresso nella petrografia, soprattutto atteso un successivo impulso dato da Resenbusch sul modo di interpretare i singoli nuclei chimici [1], nei quali può scomporsi un determinato magma.

Che le roccie filoniane abbiano poi assunto nuovi nomi, quali roccie di differenziazione, porfidi plutonitici e schizoliti, o leucocrate e melanocrate, come vogliono Becke, Brögger, Weinschenk, Rinne ecc., secondo le vedute degli uni o degli altri osservatori; come pure che le abissali siano passate nelle plutoniti, e le effusive nelle vulcaniti, poco monta per la sostanza, poichè alla scienza petrografica rimarrà acquisito che questa terza classe di roccie, siano esse acide o basiche, sono sempre il seguito delle plutoniti, con le quali anzi dividono e giacimento e composizione, e dovranno essere tenute distinte dalle vulcaniti.

Or che risulta dimostrato essere le roccie di uno stesso giacimento fra loro dipendenti anche per quel che riguarda la loro costituzione chimica, si

[1] H. Rosenbusch, *Ueber die chemischen Beziehungen der Eruptivgesteine*, Tschermak's Min. u. petr. Mitt. *11*, 1890, 144-178; idem, *Zur Auffassung der chemischen Natur des Grundgebirges*, Tschermak's Min. u. petr. Mitt. *12*, 1891, 351 396.

schiude un orizzonte molto più esteso che non siano le roccie filoniane già per se stesse importanti, e si entra così nella chimica delle roccie eruttive, e nella comprensione del loro insieme. Rosenbusch inizia questa nuova teoria delle roccie massiccie con la sua Memoria fondamentale apparsa nel 1890, ove ancora non si tiene conto delle roccie filoniane. Egli intanto presuppone un magma omogeneo originale, dal quale si separano magma parziali, non in modo arbitrario, ma seguendo le leggi delle soluzioni sature, alcuni magma essendo in natura frequenti ed estesissimi, altri possibili ma rari o mai osservati; sicchè, date certe proporzioni dei composti, si conclude necessariamente che alcune sostanze si tollerano, altre si escludono a vicenda. E per ricavare le leggi che presiedono alla separazione minerale del magma, si traduce la composizione centesimale in numeri molecolari come si suol operare nei composti chimici; così Rosenbusch perviene alla teoria dei nuclei metallici, e con i rapporti di essi mette in rilievo il carattere chimico delle roccie intrusive ed effusive.

Non è necessario di addentrarsi vieppiù in questa teoria dei nuclei metallici, i quali sono in numero relativamente limitato per ispiegare i singoli magma che appariscono in natura; essi sono effettivamente un sussidio per il petrografo, in mancanza di quanto la fisica-chimica sta ora facendo per le fusioni di silicati: e forse non è lontano il giorno che la petrografia sarà una scienza chimica, e non avrà bisogno di ricorrere a discussioni; ma intanto è bene rilevare il metodo di Rosenbusch, il quale ha saputo avvicinarsi alla realtà con osservazioni e con un fino apparato di speculazione, generando critiche e nuovi tentativi per la classificazione delle roccie dal punto di vista chimico.

È oltremodo istruttivo e interessante di seguire l'andamento cauto e sempre progressivo di Rosenbusch nella sistematica delle roccie massicce, e metterlo in parallelo con le polemiche saltuarie, ora aspre e ora benigne, che contro di lui si scatenarono ad ogni nuovo passo. Non erano infatti quasi terminate le dispute sulla teoria delle fasi nella cristallizzazione del magma, che già si iniziava una campagna contro la principale suddivisione delle roccie in tre gruppi fondamentali in Francia e in Germania; e non era per anco finita questa, che naturalisti e critici eminenti, come I. Roth, attaccarono la teoria dei nuclei metallici. Ciò nondimeno, la scuola di Rosenbusch faceva rapido cammino; e in breve volger di tempo allievi e ammiratori ne divulgarono l'influenza in tutte le università e negli istituti geologici.

L'attività del Rosenbusch si era estrinsecata soprattutto nel campo delle roccie massiccie (1); sembrava che gli scisti cristallini e le roccie sedimentarie

(1) H. Rosenbusch, *Mikroskopische Physiographie* ecc., Bd. I; *Die petrographisch wichtigen Mineralien*, Dritte vermehrte und verbesserte Auflage, 1892, 8°, XVII, u. 712, p. Mit. 239 Holzschnitten, 24 Tafeln in Photographiedruck und der Newton'schen Farbenskala in Farbendruck; idem, *Mikroskopische Physiographie* ecc., Bd. II, *Massige Gesteine. Dritte erweiterte und verbesserte Auflage,* Stuttgart, 1896, 8°, XIV, u. 1360 p. Mit. 6 Tafeln in Photographiedruck.

non facessero oggetto dei suoi studî; ma egli aveva raccolto molto materiale anche sugli scisti cristallini, e stava compilando il terzo volume della sua *Fisiografia microscopica* per svolgere ampliamente anche questo argomento, quando le sue occupazioni si moltiplicarono, con la creazione dell'istituto geologico del Granducato badense, di cui egli assunse la direzione. In quella vece egli si limitò a raccogliere in un compendio tutto il materiale preparato sugli scisti cristallini, a cui aggiunse anche le roccie sedimentarie e massicce con la pubblicazione, nel 1898, degli *Elementi di litologia* (1), manuale di cui apparve la terza edizione nel 1910.

Rosenbusch pervenne a chiarire l'intricata questione degli scisti cristallini per tre vie diverse:

in primo luogo, con la ricerca sulla metamorfosi di contatto, risultò essere possibile che le roccie subiscano una ricristallizzazione degli elementi nello stato solido, senza il sussidio di materiale estraneo;

in secondo luogo un accurato esame della struttura delle roccie eruttive gli ha dimostrato avere essa qualcosa di individuale in confronto delle roccie sedimentarie e degli scisti cristallini;

ed in ultimo la regolarità nella chimica costituzione delle roccie eruttive ha permesso di riconoscere tali roccie ancora dopo la loro ricristallizzazione.

Questi tre punti essenziali, le colonne su cui doveva svolgersi un ulteriore progresso della petrografia sugli scisti cristallini, venivano acquisiti alla geologia in seguito a un assiduo e concorde lavoro non solo di Rosenbusch (2) ma ancora di Lossen, Gümbel, Reusch, Törnebohn, Beeke e altri; ma fu Rosenbusch che ne trasse maggior profitto, riunendo i fatti di osservazione e poscia separando gli scisti cristallini in due grandi gruppi, quelli provenienti da roccie eruttive e quelli derivanti da roccie sedimentarie. Con ciò non si deve pretendere che sia stata detta l'ultima parola in questa parte della petrografia, che spetta esclusivamente all'esperienza, poichè due ipotesi devono essere dimostrate, su cui si basa tutto il ragionamento: vale a dire

(1) H. Rosenbusch, *Elemente der Gesteinslehre*, Stuttgart, 1898, 8°, IV, u. 546 p. Mit. 96 Figuren u. 2 Tafeln; idem, idem, II Auflage, Stuttgart, 1901; idem, idem, III Auflage, Stuttgart, 1910.

(2) H. Rosenbusch, *Zur Auffassung des Grundgebirges*, N. Jahrb. f. Min. ecc. 1889, II, 81-97; idem, *Zur Auffassung der chemischen Natur des Grundgebirges*, Tscherm. Min. u. petr. Mitt. *12*, 1891, 49-61; idem, *Zur Deutung der Glaukophangesteine*, Stz. Ber. Berl. Akad. 1898, 706-717; idem, *Studien im Gneisgebirge des Schwarzwaldes*, II, *Die Kalksilikatfelse im Rench- und Kinzigitgneis*, Mitt. Grossh. Bad. Geol. Landes anst. IV, 1901. 369-395; idem, *Studien im Gneisgebirge des Schwarzwaldes*, II, *Die Kalksilikatfelse im Rench- und Kinzigitgneis*, 3, *Die Kalksilikatfelse von der Fehren bei Neustadt i. Schw.*, Mitt. Grossh. Bad. Geol. Landesaust, V, 1905, 43-63; *Die Darstellung des Grundgebirges auf der geologischen Spezialkarte des Grossherzogtums*, Baden, Monatsber. d. deutsch. geol. Ges. *58*, 1906, 307.

che tutti gli scisti cristallini siano masse metamorfiche, e che la metamorfosi dinamica si compia senza alterare il contenuto chimico delle roccie.

Con questi ultimi lavori termina la feconda vita di Rosenbusch, e il ciclo delle sue ricerche rimane chiuso. Dapprima egli perfeziona il microscopio e i singoli metodi di analisi, per arrivare a determinare con sempre maggiore sicurezza la costituzione mineralogica delle roccie e della struttura; con la quale risale al carattere geologico di esse, e quindi alla sistematica; quasi contemporaneamente fa attenzione alla dipendenza chimica, specialmente delle roccie filoniane, dalle roccie abissali; istituisce i singoli gruppi o nuclei metallici contenuti in un determinato magma, e spiana la via per una sistematica naturale delle roccie eruttive.

A dimostrare in quale considerazione egli fosse tenuto dovunque, basti ricordare che accademie e società scientifiche lo vollero socio di Parigi, Londra, Bruxelles, Pietroburgo, ecc. ecc.

La nostra accademia lo elesse socio il 14 luglio 1901.

Nell'età di 72 anni lasciò l'insegnamento, ma non la scienza; riprese i suoi prediletti studî filologici; e a 77 anni, il 20 gennaio 1914, si spense la sua vita oltremodo operosa.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna comunica alla Classe i telegrammi di ringraziamento fatti inviare dalle LL. MM. il Re e la Regina Madre, in risposta a quelli di felicitazioni e di augurî che egli, in nome dell'Accademia, mandò alle MM. LL. in occasione dei Loro genetliaci.

Presidente R. Accademia dei Lincei — Roma.

Sua Maestà il Re ringrazia cordialmente delle felicitazioni cortesi espressegli in nome di codesta R. Accademia.

Ministro Mattioli.

Presidente R. Accademia dei Lincei — Roma.

Sua Maestà la Regina Madre ringrazia, riconoscente, lei e componenti codesta Reale Accademia delle devote felicitazioni e dei rinnovati sentimenti di affettuoso omaggio.

Il Cav. d'Onore Guiccioli.

Lo stesso Presidente presenta un piego suggellato trasmesso dall'ing. Luciano Ròiti, perchè sia conservato negli archivî accademici.

E. M.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76) Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI. Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 10°. Sem. 2°.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXIII. (1892-1914). Fasc. 3°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali* Vol. I-X. Fasc. 11°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

RENDICONTI — Novembre 1914.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 22 novembre 1914.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

PERSONALE ACCADEMICO

CORRISPONDENZA

(*) Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie.*

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 18 dicembre 1914.* N. 11.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 6 dicembre 1914.

Volume XXIII.° — Fascicolo 11°

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 6 dicembre 1914.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisiologia. — *Nuove ricerche sui muscoli striati e lisci di animali omeotermi.* Nota III (part. 1ª): *La fatica studiata nel preparato frenico-diaframmatico,* del Corrisp. Filippo Bottazzi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Meccanica. — *Calcolo della gravità alla superficie di un pianeta omogeneo.* Nota di Umberto Crudeli, presentata dal Socio P. Pizzetti.

Siano:

S lo spazio occupato dal pianeta;

σ il suo contorno che intenderemo convesso;

n la normale al contorno stesso, vòlta verso l'interno;

R la mutua distanza fra un generico punto dello spazio S ed un punto fisso, del quale indico con a, b, c le coordinate cartesiane e che verrà, in fine, scelto opportunamente.

Porremo

$$r = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2}$$

$$R(x, y, z) = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}$$

$$R(\xi, \eta, \zeta) = \sqrt{(\xi-a)^2 + (\eta-b)^2 + (\zeta-c)^2} ,$$

dove ξ, η, ζ rappresenteranno le coordinate dell'elemento generico $d\sigma$ della superficie σ, oppure del generico elemento dS dello spazio S, secondo i casi.

Inoltre, indicheremo con V la funzione potenziale newtoniana.

Nell'*interno* di S, si ha

$$4\pi R^2 = \int_\sigma R^2 \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\sigma - \int_\sigma \frac{1}{r} \frac{d(R^2)}{dn} d\sigma - \int_S \frac{\Delta^2 R}{r} dS,$$

dove la R sotto i segni d'integrale verrà intesa come funzione delle ξ, η, ζ, mentre la R del primo membro verrà intesa funzione delle x, y, z.

Ma

$$\Delta^2 R = 6,$$

quindi

$$\int_S \frac{\Delta^2 R}{r} dS = 6 \int_S \frac{dS}{r} = 6 \frac{V}{\mu},$$

denotando μ il prodotto della densità del pianeta per la costante della gravitazione universale.

Sicchè

$$(1) \qquad 4\pi R^2 = -6 \frac{V}{\mu} + \int_\sigma R^2 \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\sigma - \int_\sigma \frac{1}{r} \frac{d(R^2)}{dn} d\sigma.$$

Si ponga, per un momento,

$$J = \int_\sigma \frac{1}{r} \frac{d(R^2)}{dn} d\sigma;$$

e si osservi che

$$(2) \qquad J = 2 \int_\sigma \frac{(\xi - a) \cos \widehat{n\xi} + (\eta - b) \cos \widehat{n\eta} + (\zeta - c) \cos \widehat{n\zeta}}{ds} d\sigma =$$

$$= 2 \Sigma \int_\sigma \frac{(\xi - a) \cos \widehat{n\xi}}{r} d\sigma = 2 \Sigma \int_\sigma \frac{\xi \cos \widehat{n\xi}}{r} d\sigma - 2 \Sigma a \int_\sigma \frac{\cos \widehat{n\xi}}{r} d\sigma.$$

Si costruisca la funzione

$$(3) \qquad H = \Sigma x \int_\sigma \frac{\cos \widehat{n\xi}}{r} d\sigma - \Sigma \int_\sigma \frac{\xi \cos \widehat{n\xi}}{r} d\sigma.$$

Potremo anche scrivere

$$H = \Sigma \int_\sigma \frac{x - \xi}{r} \cos \widehat{n\xi} \, d\sigma = -\Sigma \int_\sigma \cos \widehat{r\xi} \cos \widehat{n\xi} \, d\sigma = -\int_\sigma \cos \widehat{rn} \, d\sigma.$$

Si osservi, poi, che, avendosi

$$V = \mu \int_S \frac{dS}{r} = \frac{\mu}{2} \int_S \Delta^2 r \, dS = -\frac{\mu}{2} \int_\sigma \frac{dr}{dn} d\sigma = -\frac{\mu}{2} \int_\sigma \cos \widehat{rn} \, d\sigma ,$$

resulta

$$H = 2 \frac{V}{\mu} .$$

Sicchè la (3) può scriversi

$$\Sigma \int_\sigma \frac{\xi \cos \widehat{n\xi}}{r} d\sigma = -\frac{2V}{\mu} + \Sigma x \int_\sigma \frac{\cos \widehat{n\xi}}{r} d\sigma .$$

E quindi, sostituendo nella (2),

$$J = -4 \frac{V}{\mu} + 2\Sigma (x - a) \int_\sigma \frac{\cos \widehat{n\xi}}{r} d\sigma .$$

Ma

$$\int_\sigma \frac{\cos \widehat{n\xi}}{r} d\sigma = -\int_S \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{1}{r}\right) dS = \frac{\partial}{\partial x} \int_S \frac{dS}{r} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial V}{\partial x} ,$$

e le due analoghe. Dunque

$$\mu J = -4V + 2\Sigma (x - a) \frac{\partial V}{\partial x} .$$

Finalmente, sostituendo nella (1), ottengo

$$4\pi\mu R^2 = -2V - 2\Sigma (x - a) \frac{\partial V}{\partial x} + \mu \int_\sigma R^2 \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\sigma .$$

Ovvero

$$2\left(V + R \frac{dV}{dR}\right) = -4\pi\mu R^2 + \mu \int_\sigma R^2 \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dn} d\sigma .$$

Ora, si tenda, col punto (x, y, z), verso un punto, (x_0, y_0, z_0), del contorno. Come limite si ottiene

$$2V_0 + 2R_0 \left(\frac{dV}{dR}\right)_0 = -2\pi\mu R_0^2 + \mu \int_\sigma R^2 \frac{d\left(\frac{1}{r_0}\right)}{dn} d\sigma . \tag{4}$$

Ciò premesso, si prenda il punto fisso (a, b, c) all'esterno di S e sulla normale al contorno di S, condotta per il punto fisso (x_0, y_0, z_0). Avremo, allora,

$$\left(\frac{dV}{dR}\right)_0 = \left(\frac{dV}{dn}\right)_0 .$$

E, poichè, chiamando con W la funzione $V + \frac{\omega^2}{2}(x^2 + y^2)$, dove ω rappresenta la velocità angolare del pianeta, si ha

$$g = \frac{dW}{dn},$$

essendo g l'accelerazione gravitazionale alla superficie del pianeta stesso, e, inoltre, ponendo, per brevità,

$$\frac{\omega^2}{2}(x^2 + y^2) = \varphi,$$

resulta

$$\frac{dV}{dn} = g - \frac{d\varphi}{dn},$$

ottengo

$$2R_0 g_0 = 2\left\{R_0\left(\frac{d\varphi}{dn}\right)_0 - V_0 - \pi\mu R_0^2\right\} + \mu\int_\sigma R^2 \frac{d\left(\frac{1}{r_0}\right)}{dn} d\sigma.$$

E, poichè

$$V_0 = -\frac{\mu}{2}\int_\sigma \cos\widehat{r_0 n}\, d\sigma = \frac{\mu}{2}\int_\sigma r_0^2 \frac{d\left(\frac{1}{r_0}\right)}{dn} d\sigma,$$

ed inoltre

$$\left(\frac{d\varphi}{dn}\right)_0 = \omega^2(x_0 \cos\widehat{n_0 x} + y_0 \cos\widehat{n_0 y}),$$

potremo anche scrivere

$$2R_0 g_0 = 2\left\{\omega^2 R_0(x_0\cos\widehat{n_0 x} + y_0\cos\widehat{n_0 y}) - \pi\mu R_0^2\right\} + \\ + \mu\int_\sigma (R^2 - r_0^2)\frac{d\left(\frac{1}{r_0}\right)}{dn} d\sigma.$$

Formula che porge (potendosi sempre intendere R_0 diversa da zero) il valore dell'accelerazione gravitazionale alla superficie del pianeta e che ho voluto stabilire anche per mostrare, conseguentemente, un procedimento che permetta, *mediante operazioni semplici*, di calcolare, *con approssimazione spinta oltre quanto ci piace*, il valore della gravità alla superficie del pianeta stesso.

Infatti, scomponendo la superficie σ in porzioni $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_m$, avremo

$$\int_\sigma = \int_{\sigma_1} + \int_{\sigma_2} + \cdots + \int_{\sigma_m}.$$

Per cui, se indichiamo con R_1 ed r_{01} rispettivamente i valori delle distanze del punto (a, b, c) e del punto (x_0, y_0, z_0) da un punto arbitrario della σ_1, ed attribuendo significati analoghi ad R_2 ed $r_{02}, \ldots$, ad R_m ed r_{0m}, e, inoltre, designando con $\Omega_{01}, \Omega_{02}, \ldots, \Omega_{0m}$ i valori degli angoli solidi, secondo cui si vedono, dal punto (x_0, y_0, z_0), rispettivamente le $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_m$, avremo che l'espressione

$$\Omega_{01}(R_1^2 - r_{01}^2) + \Omega_{02}(R_2^2 - r_{02}^2) + \cdots + \Omega_{0m}(R_m^2 - r_{0m}^2)$$

porgerà un valore approssimato dell'integrale

$$\int_\sigma (R^2 - r_0^2) \frac{d\left(\frac{1}{r_0}\right)}{du} d\sigma .$$

L'approssimazione potrà, evidentemente, essere spinta oltre quanto ci piace, aumentando convenientemente il numero delle parti in cui viene scomposta la superficie del pianeta.

Meccanica. — *Sopra l'equilibrio astatico e sull'equivalenza di due sistemi astatici.* Nota di Matteo Bottasso, presentata dal Corrisp. R. Marcolongo.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Sulla deposizione catodica dei metalli in presenza di basi organiche. I. Zinco* [1]. Nota di Arrigo Mazzucchelli, presentata dal Socio E. Paternò.

In una mia Nota recente [2], studiando la deposizione elettrolitica dell'antimonio in presenza di colloidi, ho avuto occasione di osservare che il deposito che si ha in presenza di chinina è assai simile, per le sue proprietà, a quello ottenuto con gelatina, ed ho accennato che simile comportamento era da attendersi anche da altre basi organiche. Colla presente Nota preliminare rendo conto delle esperienze finora eseguite a verifica di quella supposizione.

Piuttosto che sull'antimonio, ho sperimentato sullo zinco, che, pur essendo capace di dare ottimi depositi catodici è particolarmente sensibile, come è noto, alle influenze perturbatrici. Come elettrolito ho scelto la soluzione [3]

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma.
(2) Gazz. Chim., *44*, 2, 1914 (404-419).
(3) Schlötter, Galvanostegie, 109.

di 150 p. di solfato di zinco cristallizzato, e 50 di solfato di ammonio in 1000 di acqua, che si distingue da altre, consigliate in galvanostegia, per la sua composizione relativamente semplice, e che con densità di corrente d di 0,0136 ampères per cm^2 dà, sia a temp. ord., sia a 60°, un buon deposito uniforme e macrocristallino. Un pò di acido solforico libero, sino al 4 per 1000 di soluzione, non ha sensibile influenza sulla bontà del deposito, solo avendosi a 60° rendimento un pò minore, per sviluppo di idrogeno. L'elettrolisi si faceva in Becher su 130 a 160 cc. di questa soluzione « fondamentale », rimescolata continuamente con un agitatore in vetro da un Universalrührer. Come anodo si usò una bacchetta di zinco purissimo Merck « senza arsenico »; come catodo una lamina di ottone delle dimensioni di $3 \times 1{,}8$ cm. Per ragioni pratiche se ne lasciarono scoperte ambedue le faccie, e quella rivolta verso la parete era, naturalmente, zincata un pò meno dell'altra direttamente opposta al catodo, onde nel calcolo della densità media di corrente (colla formula semplice $d = \frac{\text{ampère}}{\text{cm}^2 \text{ area}}$) possiamo prendere in cifra tonda un'area 1,5 volte quella di una faccia, cioè 8,1 cm^2, con approssimazione sufficiente, dato che una abbastanza larga variazione della corrente (del $\pm$ 20 %) non aveva mai influenza riconoscibile. Come catodo si usò l'ottone, sia per ottenere una sicura aderenza dello zinco deposto, sia per realizzarne una facile e sicura avvivatura (che ha tanta importanza) immergendo il catodo, dopo eventuale trattamento con HCl, in un miscuglio di acido nitrico (1 p.), solforico (3 p.) ed acqua (2 p.), lavando poi abbondantemente. Non si fece uso di diaframmi.

Finora ho esaminato le seguenti basi, che erano a mia disposizione: chinina, cinconina, chinolina, dimetilanilina, α-naftilammina, lutidina, anilina, piridina; si è inclusa pure, per confronto, la gelatina, la cui azione è ben nota.

E cominciamo da questa. Nelle proporzioni fra 1 e 5 p. per 10 000 di soluzione, con $d = 0{,}0136$, essa determina la formazione di un buon deposito, liscio, uniforme, senza cristallizzazione riconoscibile, a occhio, e anche migliore a 60° che non a temp. ordinaria. Per elettrolisi un poco prolungata, il deposito è scabro per piccolissime verruche, che sono orientate secondo linee parallele alla direzione che nella soluzione agitata aveva la corrente liquida.

A differenza del deposito ottenuto senza aggiunte, questo è quasi inattaccato, a temp. ord., dall'HCl al 20 %, come fa lo zinco amalgamato. Sciogliendolo in coppia col platino, resta verso la fine come una sottile vernice di zinco, assai lucida e ancor più lentamente solubile, che è ricoperta da un sottil velo brunastro, non aderente, evidentemente di sostanza organica acclusa. Han dunque piuttosto ragione gli osservatori precedenti [1] che han constatato assorbimento delle aggiunte organiche da parte dei depositi cato-

[1] Ved. la Galvanostegie di Schlötter.

dici, anzichè il Marc [1] che non ha potuto constatarlo, forse per la insufficiente sensibilità del metodo adoperato.

La chinina, sciolta come bisolfato, fu sperimentata nelle proporzioni di 1, 5, 10, 50, 100 parti di base per 100,000 di soluzione. Colle quantità più piccole si ha nei primi secondi un deposito uniforme, lucido, senza apparente cristallizzazione, che quasi subito si copre di una patina brunastra; ma ben presto il metallo comincia a deporsi a striscie, grigio-opache, o lucenti, composte di minuscoli sferocristalli [secondo la tendenza, che hanno i cristalli dei metalli deposti elettroliticamente, a crescere nel senso della corrente elettrica [2]], lasciando scoperta la maggior parte del catodo. Essi sono facilmente solubili in HCl; ma il primo strato uniforme resiste meglio. Con quantità maggiori, il più del catodo di ottone resta nudo, e lo zinco si depone in grumetti cristallini, a striscie, parallele (qui, e in tutti gli altri casi ove sono state osservate) alla direzione in cui circolava il liquido agitato nel Becher: si ha pure un certo sviluppo di idrogeno. Questa anomalia è ancor più spiccata colla quantità massima di chinina; e non varia qualitativamente coll'aumentare della densità di corrente, ma è ancor più netta a 60°.

L'uso di un catodo già zincato, in soluzione pura, non fa variare i risultati; ma se, viceversa, si trasportano nella soluzione pura i catodi che han già servito nella mista, si osserva un fenomeno interessante: su tutta la superficie di ottone lucido, e apparentemente inalterato, non si depone affatto zinco, ma si ha un vivace sviluppo di idrogeno, con tutte le apparenze di una vera passività catodica, mentre poco e scarso zinco si depone sui grumi. Insistendo, naturalmente, si finisce collo zincare tutto. Questo mostra che la causa delle anomalie non deve cercarsi nel liquido, ma bensì nel catodo, che è stato reso passivo da un velo di chinina assorbita, la cui esistenza è rivelata dal velo bruno di cui sopra, e più dal fatto che ripetendo le elettrolisi nelle soluzioni più povere (e più esauribili), i depositi diventano gradualmente normali, per riassumere l'aspetto anormale quando si aggiunge altra poca chinina. È questa la ragione per cui in queste esperienze occorre osservare il solo comportamento iniziale, quando la soluzione non è sensibilmente variata nella sua composizione.

In modo essenzialmente simile si comportò il bisolfato di cinconina. Una parte su 100000 di soluzione manifesta già una certa azione sulla qualità del deposito, ed è netta con quantità quintupla, dove si notò che le basse densità di corrente favoriscono un deposito uniforme, senza apparenza cristallina, mentre densità maggiori determinano la formazione di grani cristallini isolati: il che mostra che piccolissime quantità di alcaloide migliorerebbero

(1) Z. El. Ch., *19*, 1913, pag. 341.
(2) Tammann, Metallographie, 126.

in sè la qualità del deposito, ed è solo il loro accumularsi che ne determina la passività. È un'osservazione che potremo fare anche in altri casi.

Maggiore quantità di cinconina non fa che rendere più evidenti i fenomeni in questione.

L'assorbimento dell'alcaloide per opera dello zinco è qui mostrato patentemente dal fatto che, sciogliendo questo in HCl, si constata sotto di esso la presenza di un velo rosso-vinoso, di qualche prodotto di trasformazione dell'alcaloide.

La straordinaria attività degli alcaloidi non è però ad essi esclusiva, chè si può trovare anche in basi di costituzione relativamente semplice.

Valga ad esempio la chinolina: l'aggiunta del 5 per 100000 di questa base (come solfato) ha già effetti rilevanti, deponendosi lo zinco in scarse verruche cristalline, lucide, poco aderenti, mentre sul resto dell'ottone scoperto si svolge idrogeno, sia a temp. ordinaria, sia a 60°. Con maggiori quantità i fenomeni divengono più evidenti, senza mutare sostanzialmente.

L'azione delle dimetilanilina (come solfato) è nulla all'1 per 100000, riconoscibile al 10, netta al 50. Qui, con densità di corrente assai piccola, si può ancora ottenere un deposito discreto; ma colla densità usuale di 0,0136 si ha, a temperatura ordinaria, un notevole sviluppo di idrogeno, e lo zinco si depone a righe di grumi neri: con densità di corrente di 0,050, il deposito è di un color nero violaceo, vellutato, pochissimo aderente. Staccato e seccato all'aria, svolge per riscaldamento vapori di acqua e dimetilanilina. A 60° invece si osserva, anche colle soluzioni più ricche (fino al 4 per mille, che fu la massima), un deposito eccellente, lucido, unito, senza accenni di cristallizzazione. La temperatura di transizione fra i due comportamenti fu trovata verso 35° colla soluzione al 2 per mille.

Non molto diversa, ma più debole, è l'azione della lutidina, e lo stesso può dirsi della difenilammina.

Inattiva è la anilina, il cui solfato può, anzi, addirittura essere sostituito a quello di ammonio nella soluzione fondamentale, senza alterarne il comportamento; e ugualmente si comporta la piridina, il cui uso anzi è già stato preconizzato, come favorevole, in soluzione cloridrica [1].

Se ora vogliamo trarre una conclusione dai fatti osservati, mi sembra che l'analogia di funzione fra basi organiche e colloidi (in particolare, gelatina) presupposta al principio di questo lavoro, risulti, nonostante le apparenti divergenze, confermata.

Il comportamento qualitativo è difatti uguale in ogni caso. Per le più piccole aggiunte, e con deboli densità di corrente (o, che è lo stesso, nei primi momenti della elettrolisi), si ha un deposito uniforme, omogeneo, a grana fina (cioè senza cristalli *riconoscibili ad occhio nudo*); poi, continuando,

[1] Schlötter, Galvanostegie, 110.

o con maggiori aggiunte o maggiore densità di corrente, lo zinco si separa irregolarmente, in verruche cristalline. Sola differenza quantitativa fra la gelatina e le basi, è che per la prima predomina quasi del tutto la prima fase, mentre nelle seconde si fa valere, quasi esclusivamente, la seconda.

Anche il comportamento del primo deposito uniforme (lenta solubilità in HCl) è uguale in tutti i casi.

Agiscono dunque sempre i medesimi fattori, ma con intensità diversa. Il meccanismo generale del processo, secondo me, è questo: La sostanza organica che è presente nelle vicinanze del catodo, e che per di più, nel caso dei solfati organici, ci viene apportata dalla corrente per scarica dei loro cationi, è assorbita dai granuli metallici che si separano inizialmente allo stato di alta dispersione, e ne affina la grana (« migliorando » il deposito) per le ragioni esposte da Müller e Bahntje. Continuando però la elettrolisi, questa sostanza organica tende a rivestire quasi di una vernice più o meno impermeabile il catodo, e ne determina la passività, tranne che in punti casualmente favoriti. In questi, la deposizione dello zinco può continuare, e vi si determina quindi un tale aumento della densità di corrente che tutta la sostanza localmente presente nel liquido resta esaurita, e il deposito di zinco può indefinitamente continuare: si hanno così le piccole verruche cristalline. E difatti noi le vediamo disposte in striscie parallele alla corrente liquida, perchè la superficie a valle riceve dalla superficie a monte un liquido già impoverito di alcaloide. Dipende dunque dalla quantità di sostanza organica assorbita inizialmente, dalla sua più o meno grande capacità di ridisciogliersi, in parte, nel liquido rimescolato, dalla sua più o meno grande « impermeabilità », se la prima influenza favorevole si mantiene o cede il luogo, più o meno presto, a una azione nociva. Còmpito dei miei lavori futuri sarà di sostituire proprietà fisiche definite a questi termini usati qui in senso generico.

Nei saggi finora eseguiti si è mostrato assai più influenzabile il processo catodico che non l'anodico (che sarà, del resto, meglio esaminato in seguito). Le basi dunque ostacolano più la deposizione che non la dissoluzione elettrolitica dello zinco. Si può dunque supporre che un elettrodo di zinco in una delle soluzioni precedenti si comporti unipolarmente, come ad es. il rame nel cianuro di potassio, e si disciolga irreversibilmente; e difatti ho già osservato che, facendo passare la corrente alternata stradale (42 periodi) attraverso due elettrodi di zinco immersi nella soluzione fondamentale col 5 per 10000 di solfato di chinolina, si osserva su di essi un continuo svolgimento di idrogeno.

È noto che nei bagni elettrolitici consueti lo zinco si depone invece dell'idrogeno, che ha un potenziale elettrolitico assai minore, a causa della forte sopratensione di quest'ultimo, la quale ne innalza il potenziale di scarica oltre quello del metallo. Se nei casi precedenti torna a liberarsi idrogeno,

devesi ciò a una diminuizione della sopratensione dell'idrogeno per l'alterata superficie, o ad una sopratensione sopravvenuta nello zinco e tale da superare ormai il potenziale di scarica dell'idrogeno (eventualmente aumentato anche esso, ma in grado minore)? Misure di potenziale agli elettrodi, durante il passaggio della corrente e in stato di riposo, mi han permesso di risolvere la questione, mostrando che è vera la seconda ipotesi: il potenziale di deposizione dello zinco, cioè, manifesta una sopratensione per effetto delle basi. Quantità assai piccole di solfati di chinina, chinolina, dimetilanilina, spostano il potenziale di lavoro del catodo (a corrente costante) di valori abbastanza elevati, fra + 0,130 e + 0,180 volts, nel senso elettropositivo; e valori ancor più forti (intorno a + 0,5) si hanno con catodi di mercurio. È notevole che già il potenziale di riposo (cioè senza corrente) di un elettrodo di zinco si risente della presenza di basi, variando però in senso inverso (più nobile), e cioè di — 0,05 a — 0,08 volts. Ma di queste misure, per attuale mancanza di spazio, renderò conto in una prossima Nota, ove mi occuperò pure dei risultati degli studiosi che han lavorato precedentemente su questo argomento o su affini: principali tra essi il Le Blanc (1909), il Reichinstein (1909-1913), il Marc (1913), Mathers e Overton (1913), il Marie (1908), il Newbery (1914), Pring e Tainton (1914), ed altri ancora.

È mia intenzione estendere questi studî alla influenza di altre basi, per studiare il legame fra il loro comportamento catodico e altre proprietà: si può fin da ora pensare che possano aver influenza il peso molecolare elevato, la solubilità nell'acqua della base libera, la sua energia chimica, la sua capacità a formare complessi col catione metallico, ecc.

Si esaminerà pure da analogo punto di vista la deposizione catodica di altri metalli (Fe, Ni, Pb, Sn, Cu, Ag, Hg), e dell'idrogeno.

Se una stessa base avrà influenza diversa sui varî metalli, sarà il caso di vedere se non sia possibile, con opportune aggiunte, ottenere la deposizione elettrolitica di leghe che non si formino con soluzioni pure.

Chimica fisica. — *I coefficienti di temperatura della tensione superficiale in miscele binarie.* Nota di M. Padoa e A. Matteucci, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sul solfato ammonico-magnesiaco (cerbolite). I. Solubilità, curva ghiaccio, e punto crioidratico* [1]. Nota I di C. Porlezza, presentata dal Socio R. Nasini.

Il solfato ammonico-magnesiaco appartiene alla serie dei solfati doppî $M_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$, dove M indica un metallo monovalente. Mentre però non mancano estesi studî chimico-fisici riguardanti il solfato sodico-magnesiaco e quello potassico-magnesiaco, per il sale sopra citato non esistono se non studî sulla solubilità; esistono anche misure sulla conducibilità delle sue soluzioni [2] e sulla diffusione [3], ma tali ricerche considerano soltanto di sfuggita i limiti o le condizioni di esistenza del solfato doppio suddetto; era dunque già di per sè interessante di colmare tale lacuna. Ma, oltre a questo, un più profondo studio del solfato ammonico-magnesiaco offre interesse anche dal punto di vista pratico, inquantochè ha attinenza con una delle più importanti industrie toscane, quella dell'acido borico, la quale ottiene detto solfato doppio tra i suoi prodotti secondarî.

Infatti, già nei lagoni boraciferi si trovano sali di ammonio e magnesio, e ciò è noto da gran tempo. Fu C. Schmidt [4] il primo che menzionò una combinazione doppia di ammoniaca e magnesia da lui osservata nelle fumarole di Monte Cerboli, constatazione fatta poi anche da Bechi [5]. Però le notizie più precise le dobbiamo al Popp [6], il quale, approfittando del fatto che tale composto, essendo poco solubile, cristallizza dall'acqua dei lagoni boraciferi, allorchè questa viene sottoposta all'evaporazione per estrarne l'acido borico, ne eseguì l'analisi. Oltre a trovare la formula, $(NH_4)_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$, il Popp riscontrò che, in generale, esso sale è accompagnato da ferro, manganese e calcio; di più, egli affermò che il solfato ammonico-magnesiaco, presente generalmente nei lagoni boraciferi della Toscana, doveva ritenersi una nuova determinata specie minerale che egli chiamò « cerbolite » [7].

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Pisa.

(2) Lindsay, Am. Chem. J. *25*, 62; id., C. B. *1901*, I, 490, Jones e Caldwell, Am. Chem. J. *25*, 349; id. id., C. B. *1901*, II, 12.

(3) Rüdorff, Berl. Ber. *21* (1888) 3044.

(4) Ann. Chem. Pharm. *98* (1856) 273.

(5) Compt. rend. *58*, 583; Jahresberichte *1864*, 857.

(6) Ann. Chem. Pharm., VIII Suppl. (1872), 1.

(7) Credo opportuno di citare testualmente il brano, del lavoro ultimamente citato, che si riferisce a questo punto: « Das allgemeine Vorkommen des Ammon-Magnesiumsulfats in der Borsäure-Lagunen Toscana's berechtigt, dieses Doppelsalz als eine neue bestimmte

La costante presenza di solfato ammonico e di solfato di magnesio nelle acque dei lagoni venne poi ulteriormente confermata sia da analisi dirette, sia da quelle eseguite sui residui delle evaporazioni.

Nei primi tempi dell'industria boracifera le acque madri impure e i residui della preparazione dell'acido borico venivano gettati via; ma, col progredire dell'industria, si cercò di ottenere anche l'utilizzazione dei prodotti secondarî, e specialmente dei sali ammoniacali. Ora, appunto il solfato ammonico-magnesiaco, non essendo molto solubile, si ripartisce nelle successive operazioni che l'acqua dei lagoni subisce (evaporazione nelle « adriane », cristallizzazione dell'acido borico, ecc.), cristallizzando prima, in piccolissima parte a dir vero, insieme a solfato di calcio e acido borico sulla lamina di piombo delle adriane (entra cioè a costituire in piccola parte i cosiddetti « tartari »), poi passando nelle acque madri dell'acido borico, e accumulandosi infine nelle acque di lavatura dell'acido borico greggio e soprattutto nei « salacci », i quali sono appunto miscugli principalmente costituiti da sali d'ammonio, di magnesio e da acido borico e dai quali l'acido borico non si può più far cristallizzare solo. A questi fatti, che fecero designare il menzionato sale doppio come « il peggior nemico dell'industria dell'acido borico » si è cercato di porre rimedio utilizzando tutti i residui ed estraendo da essi l'ammoniaca spostandola con calce e raccogliendola su acido solforico; ma, d'altra parte, viene perduta in tal modo la totalità del magnesio e dell'acido solforico contenuti nel sale doppio senza contare la perdita di una gran parte dell'acido borico contenuto nei salacci. Non era dunque arrischiato il pensare, almeno *a priori*, che uno studio sul solfato doppio d'ammonio e magnesio avrebbe forse potuto indicare qualche altra via per un più semplice, ma sopratutto più completo sfruttamento di tali prodotti secondarî. È appunto per questo, che, su consiglio del prof. Nasini, mi sono accinto ad eseguire ricerche sul solfato ammonico-magnesiaco, sia per controllare i dati esistenti, i quali, come dirò tra poco, non sono troppo concordanti, sia per cercare di completare le nostre conoscenze anche rispetto al sale stesso.

Come ho detto, i dati che possediamo sul solfato doppio più volte menzionato si riferiscono principalmente alla solubilità, ed a questo proposito abbiamo le ricerche di Mulder (1), di Tobler (2), di Locke (3); dai valori di

---

Mineralspecies aufzustellen, und ich benenne alle zur isomorphen Magnesiumgruppe gehörenden Doppelsulfate, welche in den Fumarolen Toscana's vorkommen, und wovon das Ammon-Magnesiumsulfat von der Formel AmO, SO_3 + MgO, SO_3 + 6 aq. das dominirende Glied und den Typus bildet: « Cerbolite », Der Name ist entlehnt von Borsäure-Etablissement von Monte Cerboli, worin dieses Lagunensals zuerst von Schmidt beobachtet worden ist... ».

(1) Mulder, *Scheikunde Verhandel.* Rotterdam, 1864, pag. 226; Gmelin-Kraut's, Handb, vol. II, 2, pag. 415.

(2) Tobler, Ann. *95*, 193, Jahresber., an. 1855, pag. 310.

(3) Locke, Amer. Chem. Journ. *27*, 455 (1902); Centralbl. 1902, pag. II, 321.

questi autori, Seidell ([1]) dedusse una curva media di solubilità, e riportiamo i suoi dati accanto a quelli degli osservatori citati.

t	100 gr. H_2O sciolgono gr. $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$				100 gr. di soluzione contengono gr. $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$
	MULDER	TOBLER	LOCKE	SEIDELL	SEIDELL
0°		9.0		9.0	8.8 (*)
10		14.2		13.0	11.5
13	15.9				
15		15.7			
20		17.9		18.0	15.3
25			19.9	19.9	16.6
30		19.1		22.0	18.0
40				27.0	21.3
45		25.6			
50		30.0		32.0	24.4
55		31.9			
60		36.1		37.0	27.0
70				42.0	29.6
75		45.3			
80				47.0	32.0

(*) Probabilmente errore di stampa; doveva leggersi 8.3

Ulteriormente Lothian ([2]) determinò la solubilità del sale citato nell'intervallo di temperatura fra 34° F. (1.01 C.) e 81° F. (27°. 22 C.). Egli trovò i resultati riportati nella 3ª colonna della tabella seguente; nella 4ª colonna ho riportato i dati stessi ricalcolati rispetto al sale anidro e supponendo che i 100 cm.³ H_2O, di cui parla Lothian, possano considerarsi come 100 gr. H_2O:

t_F	t_C	100 cm³ H_2O sciolgono gr. $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	100 gr. H_2O sciolgono gr. $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$
34°	1°.01	18.22	12.09
41	5 .00	20.72	13.65 (*)
50	10 .00	22.48	14.74
59	15 .00	24.08	15.72 (*)
60	15 .55	24.81	16.16
70	21 .11	28.26	18.23
81	27 .22	33.33	21.21 (*)

Nel suo lavoro Lothian osservava come i valori da lui trovati fossero notevolmente superiori a quelli da Seidell calcolati per interpolazione; in

([1]) Seidell, *Solubilities of inorg. and. org. substances.* New-Jork, 1907, pag. 34
([2]) Lothian, Pharmaceutic. Journ. [4], *30*, 546; Centralbl. 1910, I, 2096.

un lavoro successivo, però, Seidell [1] faceva osservare come l'apparente divergenza fosse dovuta al fatto che Lothian non aveva eseguito giustamente i calcoli nel passare dai dati di Seidell stesso ai proprî, e che invece la concordanza era, fatta eccezione per i primi tre valori (che, secondo Seidell, erano meno rispondenti alla realtà che non quelli di Mulder e Tobler), assai soddisfacente. Per quanto risulta dai miei calcoli e dalle mie esperienze. dirò subito che effettivamente, parte dei valori di Lothian concordano assai bene con quelli precedentemente esistenti, come asseriva Seidell: ma le esperienze di Lothian hanno dato valori più rispondenti al vero; sola eccezione va fatta per i tre valori che nella tabella sono segnati con (*).

Già, dunque, per quanto concerne la solubilità, proprietà che è stata più studiata, del solfato ammonico-magnesiaco, si hanno divergenze circa i risultati ottenuti dai varii sperimentatori; e, si noti, le esperienze non comprendono, in generale, grandi intervalli di temperatura. Un primo punto da studiare era dunque quello della solubilità; ed in primo luogo ho voluto procurarmi un criterio per potere stabilire se le curve di solubilità date dai varî autori potevano venire assunte come rispondenti alla realtà, specie nel primo tratto (verso 0°) nel quale si manifestavano le maggiori divergenze. A tale scopo, ho determinato la curva ghiaccio del solfato ammonico-magnesiaco, poichè in tal modo venivo a procurarmi un controllo anche per le determinazioni che avrei dovuto eseguire; è infatti noto che il punto crioidratico deve trovarsi tanto sulla curva ghiaccio quanto sulla curva di solubilità del sale: cioè, in altre parole, le due curve debbono incontrarsi nel punto che corrisponde alla temperaturn crioidratica. Le esperienze relative a questa parte vennero eseguite con un apparecchio Beckmann ed usando le precauzioni necessarie; i valori ottenuti sono riportati nella 4ª colonna della seguente tabella, la quale nelle prime due colonne dà le quantità di sale contenute in 100 gr. di soluzione e in 100 gr. H_2O, nella terza le quantità del sale stesso espresse in gr. mol. e riferite a 100 mol. di H_2O. Le soluzioni venivano preparate per pesata.

gr. $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$ per 100 gr. soluzione	gr. $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$ per 100 gr. H_2O	Mol. $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$ per 100 mol. H_2O	Punto di congelamento
1.01	1.02	0.072	— 0°.34
1.98	2.02	0.144	— 0.56
2.98	3.07	0.219	— 0.785
3.77	3.92	0.279	— 0.965
4.92	5.17	0.368	— 1.23
5.68	6.02	0.429	— 1.41
6.56	7 02	0.500	— 1.60
7.42	8.01	0.571	— 1.83
8 34	9.10	0.648	— 2.025
Temperatura crioidratica			— 2.34

[1] Seidell, Pharmaceutic. Journ. [4], *33*, 846; Centralbl. 1912, I, 478.

Se si traccia la curva corrispondente e si prolungano le curve di solubilità fino ad incontrarla (fig. 1), si vede come soltanto quella di Lothian cada in prossimità del punto crioidratico sopra determinato. Benchè, *a priori*, si possa

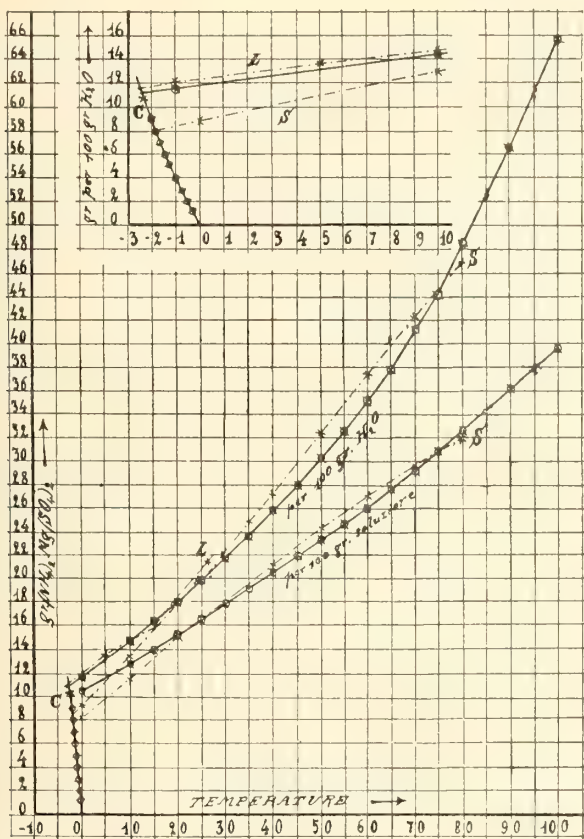



Fig. 1.

ammettere anche una scissione del sale doppio la quale influisca sull'andamento della curva crioidratica, pure già si può avere un indizio sufficiente per la validità o meno dei valori precedentemente esistenti: tanto più che la curva ghiaccio è regolarissima, facendo così supporre che anomalie da questo lato non possano intervenire.

Batteriologia agraria. — *La calciocianamide ostacola la denitrificazione*. Nota del dott. Corrado Lumia, presentata dal Socio G. Cuboni.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Citologia vegetale. — *Sulla divisione cellulare che segue all'amitosi nelle antipodi di Bellis perennis L.* Nota del dott. E. Carano [1], presentata dal Socio R. Pirotta.

Nello studio dell'embriogenesi delle Asteracee mi è occorso di osservare un fatto che ha attirato in modo speciale la mia attenzione:

Il sacco embrionale di *Bellis perennis* L., a simiglianza di quello di molte altre Asteracee, mostra generalmente un numero di antipodi superiore al normale, anzi talvolta considerevole, da gareggiare ad es. con quello del gen. Antennaria descritto dal Juel [2]. Spesso ciascuna antipode è fornita di parecchi nuclei, facili a sorprendersi in via di divisione, ma non amitotica bensì amitotica.

Per quante ricerche abbia fatte, badando a scegliere per l'osservazione i più differenti stadii di sviluppo, non ho mai riscontrato in queste antipodi una figura cariocinetica; epperò, essendo così frequenti i casi di divisione diretta, ho ragione di credere che questa sia in esse l'unico modo di divisione del nucleo.

Ma ciò che offre un particolare interesse è che alla divisione amitotica del nucleo segue direttamente o indirettamente la divisione cellulare con formazione di una membrana.

Un processo simile, per quanto io sappia, non trova riscontro in nessuno dei numerosissimi esempî, finora noti, di pluralità di antipodi, nè nei casi non meno frequenti di divisione amitotica constatati nei tessuti vegetativi; invece trova perfetta corrispondenza in quanto il Buscalioni [3] ha rilevato in *Vicia Faba, Fritillaria imperialis, Leucojum vernum*, ed il Tischler [4] ha confermato in *Corydalis cava*. Anche questi autori hanno osservato che nelle cellule dell'albume delle piante suddette il nucleo, oltre alla divisione cariocinetica, mostra di frequente divisione diretta, alla quale tien dietro (ma, secondo le loro affermazioni, soltanto di rado) la formazione di membrana cellulare.

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto botanico di Roma.

(2) Juel H. O., *Vergleichende Untersuchungen über typische und parthenogenetische Fortpflanzung bei der Gattung Antennaria.* Handl. Svensk. Akad., *33*, n. 5, 1900.

(3) Buscalioni L., *Osservazioni e ricerche sulla cellula vegetale.* Annuario del R. Istit. bot. di Roma, vol. III, 1898.

(4) Tischler G., *Untersuchungeu über die Entwicklung des Endosperms und der Samenschale von « Corydalis cava ».* Verhandl. des naturhist.-mediz. Vereins zu Heidelberg, N. F., Bd. VI, 1898-901.

In un lavoro di prossima pubblicazione, in cui consegnerò i risultati delle mie ricerche sullo sviluppo dell'embrione nelle Asteracee, riporterò anche parecchie figure riguardanti l'argomento che tratto in questa Nota; perciò ora mi limito soltanto a descrivere alcuni fra i numerosi casi osservati.

Il nucleo in riposo è, di solito, fornito di più nucleoli e di una massa di cromatina non uniformemente distribuita in modo da manifestare il consueto aspetto di reticolo, ma raccolta qua e là in grumi più grossi, che mostrano una grande affinità per le sostanze coloranti.

Allorchè il nucleo si accinge a dividersi, nessuna modificazione apprezzabile rendesi visibile nel suo interno: i nucleoli persistono; persiste la membrana nucleare; la cromatina non si individualizza in cromosomi; sicchè è da escludersi che si tratti di uno di quei processi aberranti, che sono stati indicati come gradi intermedî fra la mitosi e l'amitosi: soltanto, esso cambia di forma, si allunga e si assottiglia più o meno a metà della sua lunghezza, per rompersi e costituire in definitiva due nuclei figli.

Tal'altra volta, invece, il nucleo in divisione assume un aspetto lobato: ed allora si scinde in più nuclei, tanti quanti sono i lobi che presenta alla sua superficie.

Intanto, in seno al citoplasma compare, a partire da un lato della cellula, una lista di una nuova membrana, la quale avanza contro il nucleo in divisione, lo raggiunge nel punto in cui questo presenta uno strozzamento o un lobo ed esercita su di esso una certa pressione che sembra ne faciliti la divisione. In altri casi fra i due processi vi è perfetta indipendenza, iniziandosi la formazione della nuova membrana quando il nucleo si è già diviso.

Mi occupavo di questi particolari processi di divisione della cellula, allorchè sono apparsi due lavori, i cui argomenti hanno stretta attinenza col nostro. Uno è dell'Arber [1] e tratta della divisione amitotica, che l'autrice ha potuto constatare come frequentissima nei tessuti del caule, della foglia, ma in special modo delle radici avventizie, che in gran numero spuntano dal caule in *Stratiotes aloides*. L'altro è di Mc Lean e tratta ugualmente della divisione amitotica in parecchie piante acquatiche ed in due terrestri.

Finora si ammetteva, quasi senza discussione, che l'amitosi fosse un processo involutivo del nucleo, che stesse appunto ad attestare della sua senilità; e ciò soprattutto per il fatto che si era quasi sempre osservata in tessuti molto adulti, incapaci di ulteriore accrescimento.

[1] Arber A., *On root development in Stratiotes aloides L. with special reference to the occurrence of amitosis in an embryonic tissue.* Proceedings of the Cambridge Philos Society, vol. XVII, part V, 1914.

Con le loro osservazioni, l'Arber e Mc Lean tendono a rendere meno dogmatica tale affermazione, in quanto essi hanno notato che il processo amitotico si compie anche in tessuti molto giovani, quindi ancora in via di differenziarsi.

L'Arber anzi è d'avviso che la divisione diretta sia sussidiaria della cariocinesi nello sviluppo molto rapido (2 pollici perfino in 24 ore!) delle radici di *Stratiotes*: « amitosis supplements karyokinesis in the early development of the adventitious roots ». Mc Lean va ancora più oltre, affermando che nelle cellule dei tessuti da lui esaminati l'unica divisione che si compie sia l'amitotica.

Implicitamente dunque egli ammette, benchè non ne faccia parola, che alla divisione del nucleo segua la divisione cellulare. L'Arber invece prende a considerare anche la divisione della cellula; e sebbene non riesca a constatarne direttamente l'esistenza, la deduce per via di logica: « The fact that, in the young roots, bilobed nuclei are much more frequent than multinucleate cells, and, again, that the mature roots are not characterised either by bilobed nuclei, or by a number of multinucleate cells corresponding with the numerous bilobed nuclei seen in the younger stages, is difficult to explain unless wall formation has occurred between daughter nuclei formed by direct division, for there is no evidence that any nuclei are resorbed ».

Non pertanto, gli unici esempî, finora ben accertati, di formazione di membrana in relazione con l'amitosi, sono quelli dell'albume delle piante summentovate e quello delle antipodi di Bellis. Però, mentre nell'albume il processo, come affermano gli autori, è soltanto casuale, nelle antipodi determina la formazione di un tessuto antipodale.

È probabile che l'esempio di *Bellis* non rimanga isolato; ed è ciò appunto che mi propongo in seguito di ricercare.

Intanto possiamo chiederci se questi processi nell'albume e nelle antipodi rappresentino, oppur no, un segno dell' invecchiamento delle cellule: per quel che riguarda l'albume, il Buscalioni non esita ad affermare che le cellule, in cui questi processi si compiono, sono realmente in via d' involuzione. Al riguardo delle antipodi invece, benchè costituiscano anch'esse, come l'albume, un tessuto molto precario, devo rilevare che, allorquando il processo amitotico s'inizia, esse mostrano tutt'altro che gli indizî di degradazione, ed il tessuto antipodale persiste molto tempo dopo avvenuta la fecondazione dell'oosfera, assumendo per ufficio la conduzione degli alimenti verso il sacco embrionale.

Ecologia vegetale. — *Di uno speciale tipo di isolatore per evitare la fecondazione incrociata nelle barbabietole madri.* Nota del dott. Ottavio Munerati, presentata dal Socio R. Pirotta.

Patologia vegetale. — *La flagellosi delle Euforbie in Italia.* Nota del dott. Arrigo Visentini, presentata dal Socio B. Grassi.

Chimica fisica. — *Proprietà chimiche e chimico-fisiche dei muscoli e dei succhi muscolari.* Nota V: *Sul contenuto in acqua, in azoto totale ed in azoto estrattivo, dei muscoli striati bianchi e rossi.* Nota di G. Quagliariello, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali: Sulla curva di forza neutralizzatrice dell'urina.* Nota IX di G. Quagliariello ed E. D'Agostino, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica biologica. — *Ricerche sull'arginasi: un nuovo metodo titrimetrico per la ricerca dell'arginasi.* Nota I del dott. Antonino Clementi [1], presentata dal Socio L. Luciani.

L'arginasi, scoperta da Kossel e Dakin [2] nell'anno 1904, è uno dei più interessanti fermenti idrolitici che noi conosciamo, non solo dal punto di vista chimico, poichè agisce sopra una delle più importanti pietre strutturali della molecola proteica, ma anche dal punto di vista fisiologico, poichè in seguito alla sua azione la molecola dell'arginina, idrolizzandosi, dà origine a due corpi che occupano un posto di singolare importanza fra le sostanze cataboliche azotate dell'organismo animale e cioè all'urea e all'ornitina.

[1] Ricerche eseguite nell'Istituto di fisiologia dell'Università di Heidelberg, diretto dal prof. Albrecht Kossel.

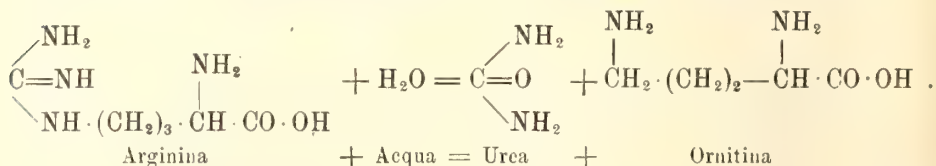
[2] Kossel und Dakin, Zeitschr. für. Physiol. Chemie, Bd. 41, S. 321, an. 1904.

Kossel e Dakin scoprirono l'arginasi nel succo ricavato colla pressa di Büchner dal fegato del cane e del vitello. In ricerche posteriori gli stessi autori (1) trovarono l'arginasi presente nel succo pressato dei reni, della mucosa intestinale, del timo e delle ghiandole linfatiche. Nella milza e nel sangue l'arginasi non fu nettamente riconoscibile. Essa infine mancava assolutamente nei muscoli e nel secreto pancreatico. Dopo le ricerche di Kossel e Dakin, furono fatte poche ricerche sull'arginasi. Shiga (2) trovò l'arginasi nel fermento del lievito; Kiesel (3) in diverse piante; Riesser (4) potè stabilire che l'arginasi è capace di separare dalla d-l-arginina l'l-arginina, ed idrolizzare solamente la d-arginina; questa ristrettezza di cognizione è dovuta alle difficoltà specialissime che presenta lo studio di questo fermento.

Mi è sembrato che lo studio sistematico sulla distribuzione dell'arginasi in tutte le classi di vertebrati, non ancora da alcuno tentato, potesse versare nuova luce sull'importanza fisiologica di questo fermento; mi proposi perciò di ricercare l'arginasi in una prima serie di ricerche nel fegato, in una seconda serie di ricerche negli altri organi, reni principalmente, delle diverse classi di vertebrati. Per raggiungere più facilmente questo scopo, ho prima, seguendo il consiglio del mio maestro prof. A. Kossel, elaborato un nuovo procedimento, il quale, con minori quantità di arginina e in tempo più breve che non il metodo della precipitazione col nitrato d'argento di Kossel e Dakin, permette la ricerca dell'arginasi.

Il mio nuovo metodo si basa su questo principio: Per l'azione idrolitica dell'arginasi la molecola dell'arginina viene scomposta in una molecola di urea, e in una molecola di ornitina secondo questa equazione.

$$\mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{NH_2}\\ =\mathrm{NH}\\ \mathrm{NH\cdot(CH_2)_3\cdot\underset{|}{\overset{\mathrm{NH_2}}{}}CH\cdot CO\cdot OH}\end{cases} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{NH_2}\\ =\mathrm{O}\\ \mathrm{NH_2}\end{cases} + \overset{\mathrm{NH_2}}{\underset{}{\mathrm{CH_2}}}\cdot\mathrm{(CH_2)_2}-\overset{\mathrm{NH_2}}{\mathrm{CH}}\cdot\mathrm{CO\cdot OH}\ .$$

Arginina + Acqua = Urea + Ornitina

poichè la molecola di ornitina contiene due gruppi aminici, e la molecola di arginina un gruppo aminico e un gruppo guanidinico liberi, così, teoricamente, si deve dedurre che un metodo, il quale permette di determinare quantitativamente il numero dei gruppi aminici e non quello dei gruppi guanidinici liberi, deve essere praticamente adatto per riconoscere l'azione dell'arginasi sulla molecola dell'arginina.

(1) Kossel und Dakin, Zeitschr. für Physiol. Chemie, Bd. 42, S. 181, an. 1904.
(2) Shiga K., Zeitschr. für Physiol. Chemie, Bd. 42, S. 502, an. 1904.
(3) Kiesel, Zeitschr. für. Physiol. Chemie, Bd. 75, S. 143, an. 1911.
(4) Riesser, Zeitschr. für Physiol. Chemie, Bd. 49, S. 210, an. 1906.

Un metodo, il quale teoricamente, soddisfa a queste condizioni, è il metodo della titolazione al formolo di Sörensen, che come risulta dalle ricerche dello stesso Sörensen [1], permette di determinare quantitativamente il numero dei gruppi aminici liberi e non dei gruppi guanidinici. Prima di procedere all'applicazione di questo metodo per la ricerca dell'arginasi ho stabilito sperimentalmente dei fatti i quali per l'applicabilità del metodo alla ricerca dell'Arginasi sono un presupposto necessario, e cioè che nella titolazione al formolo secondo il metodo di Sörensen, i sali di arginina, la quale contiene un gruppo guanidinico, un gruppo aminico e un gruppo carbossilico, si comportano come acidi monovalenti; l'urea, d'altra parte, la quale contiene due gruppi guanidinici, dopo aggiunta di formolo si comporta come un corpo neutrale; i sali di ornitina infine, la quale contiene due gruppi aminici, si comportano come acidi divalenti (tav. I, II, III).

TAV. I.

Titolazione al formolo dell'urea dopo l'azione dell'arginasi.

(Le provette, dopo aggiunta di 5 ccm. di toluolo, furono poste nella stufa a 37°) dal 27 giugno al 1° luglio 1913	Quantità di Na OH $\frac{n}{5}$ adoperata per la titolazione al formolo, in ccm.
Urea $\left(\text{soluz. } \frac{n}{10}\right)$ ccm. 10 + acqua distillata ccm. 3 . . .	0,1
Urea $\left(\text{soluz. } \frac{n}{10}\right)$ ccm. 10 + estratto acquoso di fegato di vitello ccm. 3	1,0
Urea $\left(\text{soluz. } \frac{n}{10}\right)$ ccm. 10 + estratto di fegato di vitello cmm. 3 (bollito)	0,2
Acqua distillata ccm. 10 + estratto di fegato di vitello ccm. 3	0,8

Da questa esperienza risulta: 10 ccm. di una soluzione $\frac{n}{10}$ di urea, dopo un'azione dell'arginasi della durata di 4 giorni, presenta alla titolazione al formolo un aumento, rispetto alla titolazione eseguita prima dell'azione dell'arginasi, uguale a ccm. 0,1.

L'urea quindi, sia prima sia dopo l'azione dell'arginasi, si comporta, rispetto alla titolazione al formolo, come un corpo neutrale.

[1] Sörensen, Biochemische Zeitschr, Bd. 7, *43*, an. 1907; Berichte der deutsche chemische Gesellschaft, *43*, I, 643, an. 1910.

TAV. II.

Titolazione al formolo del solfato di arginina.

Sostanza adoperata per l'analisi	Indicatore adoperato	Quantità di soluzione adoperata, in ccm.	Quantità di Na OH $\frac{n}{5}$ necessario per la titolazione	
			in ccm.	in °/₀ del calcolato
La soluzione di arginina, neutralizz. con H_2SO_4 contiene, in 10 ccm., gr. 0,0594 di N (determinato col metodo di Kyeldahl): cioè gr. 0,1845 di arginina. La soluzione è $\frac{n}{9,43}$.	Fenolftaleina (colore rosso chiaro)	10	5,15	97,1
	Fenolftaleina (color rosso intenso)	10	5,25	99,0

Da questa esperienza risulta: *Il solfato di arginina si comporta, nella titolazione al formolo, come un acido monovalente* (Sörensen, nelle sue ricerche, trovò un analogo comportamento pel cloruro di arginina. Per titolare 10 cc.m di una soluzione $\frac{n}{10}$ di cloruro di arginina, Sörensen impiegò ccm. 4,95 di idrato di bario $\frac{n}{5}$ sino al colore rosso chiaro della fenolftaleina (99 °/₀ del calcolato), e ccm. 5,05 fino al colore rosso intenso (101 °/₀ del calcolato).

TAV. III.

Titolazione al formolo del solfato di ornitina.

Sostanza adoperata per l'analisi	Indicatore adoperato	Quantità di soluzione adoperata, in ccm.	Quantità di Na OH $\frac{n}{5}$ necessaria per la titolazione	
			in ccm.	in °/₀ del calcolato
Gr. 0,0905 di solfato di ornitina (peso molecolare 181) vengono sciolti in 2 ccm. di acqua. Reazione leggermente acida; si neutralizza esattamente con NaOH e si diluisce fino a 10 ccm. La soluzione risulta, così, $\frac{n}{20}$.	Fenolftaleina (colore rosso chiaro)	10	4,9	98
	Fenolftaleina (colore rosso intenso)	10	5,0	100

Da questa esperienza risulta: *Il solfato di ornitina si comporta alla titolazione al formolo, esattamente come un acido divalente*: infatti 10 ccm. di una soluzione $\frac{n}{20}$ di solfato di ornitina richiedono tanto Na OH $\frac{n}{5}$ quanto ne richiedono 10 ccm. di una soluzione $\frac{n}{10}$ di cloruro di arginina, cioè il *doppio* di quanti ne richiederebbero 10 ccm. di una soluzione $\frac{n}{20}$ di cloruro di arginina (l'ornitina non è stata finora nè da Sörensen, nè da altri, sottoposta ad analisi).

Dalle ricerche su descritte si deduce: un sale di arginina dopo l'azione dell'arginasi, in seguito alla scomposizione della prima in urea e ornitina, deve comportarsi, dopo aggiunta di formolo, come un acido divalente e la attività dell'arginasi si può riconoscere dall'aumento (sino al raddoppiamento) del numero di ccm. di Na OH $\frac{n}{5}$ necessarî per la titolazione al formolo del sale di arginina sottoposto all'azione del fermento.

Questo fondamentale principio teorico, che scaturisce dai fatti suesposti, trova una conferma nelle seguenti esperienze (tav. IV, V).

Tav. IV.

Ricerche dell'Arginasi col metodo titrimetrico nel fegato di cane.

5 febbraio 1914 9 » » (in stufa a 37°; nella prova 2ª e 3ª furono aggiunti 5 cc³ di toluolo)	Quantità adoperata di Na OH $\frac{n}{5}$		AZOTO		
	in ccm.	in °/₀ del calcolato	N- aminico (Sörensen) in mgr.	N- totale Sörensen in mgr.	N- totale Kyeldahl in mgr.
Solfato di arginina ccm. 10	3,60	98,0	10,0	40,0	40 6
Solfato di arginina ccm. 10; estratto acquoso di fegato ccm. 2	6,50	—			
Acqua distillata ccm. 10; estratto acquoso di fegato ccm. 2	0,30	—		in mgr.	in °/₀
Come Ornitina: calcolato	7,20	—	Arginina: aggiunta	126,1	100
Come Ornitina: trovato	6,20	—	Arginina: scomposta	91,0	72

10 cc.m della soluzione di solfato di arginina richiedevano per la neutralizzazione, dopo aggiunta di formolo, ccm. 3,60 di Na OH $\frac{n}{5}$; sottoposti

per 4 giorni all'azione di estratto acquoso di fegato, dopo aggiunta di toluolo, essi richiedevano, per la titolazione al formolo ccm. 6,20 di Na OH $\frac{n}{5}$ cioè si ebbe un aumento in seguito all'azione dell'arginasi di ccm. 2,60 corrispondenti all'arginina scomposta e all'ornitina formatasi.

L'arginina aggiunta (calcolata dall' N) era = 126,1 mmgr.; l'arginina scomposta (calcolata dall'aumentato N aminico) era = 91,0 mmgr. Il 72 % dell'arginina aggiunta fu idrolizzata dall'arginasi.

TAV. V.

Ricerche dell'Arginasi col metodo titrimetrico nel fegato di vitello.

23 giugno 1914 31 » »	Quantità adoperata di Na OH $\frac{n}{5}$ in ccm.	Quantità adoperata di Na OH $\frac{n}{5}$ in % del calcolato	AZOTO: N- aminico (Sörensen) in mgr.	AZOTO: N- totale Sörensen in mgr.	AZOTO: N- totale Kyeldahl in mgr.	
Solfato di arginina ccm. 10	3,40	97,58	9,5	38,0	39,0	
Solfato di arginina ccm. 10; succo di fegato ottenuto con la presa di Büchner, ccm. 1	6,80	—				
Acqua distillata ccm. 10; succo di fegato ottenuto colla pressa di Büchner, cc8.	00,5	—			in mgr.	in %
Come Ornitina: calcolato	6,80	—	Arginina	aggiunta	121,1	100
Come Ornitina: trovato	6,75	—	Arginina	scomposta	118,2	97

10 cc.m della soluzione di solfato di arginina richiedevano per la neutralizzazione, dopo aggiunta di formolo, ccm. 3,40 di Na OH $\frac{n}{5}$; sottoposti per 7 giorni all'azione (dopo aggiunta di toluolo) di succo preparato dal fegato colla pressa di Buchner richiedevano per la titolazione al formolo cc.m 6,75 Na OH $\frac{n}{5}$: cioè si ebbe un aumento di 3,35 ccm. Na OH $\frac{n}{5}$ corrispondente all'arginina scomposta e all'ornitina formatasi. L'arginina adoperata (calcolata dall' N totale Kyeldahl) era mmgr. 121,1; l'arginina scomposta (calcolata dall'aumento dell' N aminico) era mmgr. 118,2. Il 97 % dell'arginina aggiunta fu idrolizzata dall'arginasi.

Le conclusioni di carattere generale che scaturiscono dai risultati delle ricerche surriferite sono le seguenti:

1ª) L'azione dell'arginasi si può riconoscere mediante la determinazione quantitativa del nuovo gruppo aminico libero che si origina per la scomposizione idrolitica dell'arginina in urea e ornitina.

2ª) Le considerazioni teoriche e i dati sperimentali intorno al comportamento dell'arginina, dell'ornitina e dell'urea rispetto alla titolazione al formolo, dimostrano che quest'ultimo metodo è un metodo appropriato per determinare quantitativamente e titrimetricamente l'azione idrolitica dell'arginasi.

3ª) I risultati che si ottengono mediante l'applicazione di questo metodo per la ricerca dell'arginasi, confermano il principio fondamentale suesposto, e dimostrano che l'azione dell'arginasi si rileva dall'aumento sino al raddoppiamento del numero di ccm. di Na CH $\frac{n}{5}$ necessarî per la titolazione al formolo della soluzione del sale di arginina adoperata.

4ª) L'arginasi è presente non solo nel succo ricavato colla pressa di Büchner, come già rilevarono Kossel e Dakin, ma anche nell'estratto acquoso del fegato dei mammiferi.

Fisiologia. — *Ricerche sulla secrezione spermatica. La prostata e la raccolta del secreto prostatico del cane.* Nota III del dott. G. Amantea, presentata dal Socio L. Luciani.

Fisiologia. — *Sul metabolismo degli aminoacidi nell'organismo:* I. *Azione del tessuto muscolare sugli aminoacidi aggiunti nel sangue circolanti.* — II. *Azione del tessuto muscolare sugli aminoacidi aggiunti al liquido di Ringer circolante.* Nota di U. Lombroso, presentata dal Socio Luciani.

Fisiologia. — *Sull'adattamento degli anfibî all'ambiente liquido esterno mediante la regolazione della pressione osmotica dei loro liquidi interni:* V. *I fenomeni che si osservano negli animali immersi in soluzioni saline isotoniche ed ipotoniche.* — VI. *Importanza dei sacchi linfatici.* Nota di B. Brunacci, presentata dal Socio Luciani.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna comunica una lettera del prof. Ercole Giacomini colla quale quest'ultimo ringrazia per la sua recente nomina a Corrispondente dell'Accademia.

Il Socio Volterra presenta in omaggio un lavoro a stampa del professore E. Lebon intitolato: *Sopra una nuova tavola di divisione dei numeri.*

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle del Socio E. D'Ovidio, del Corrisp. Pascal, e una serie di numerosi lavori offerti dal Corrispondente prof. Sacco.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL' ACCADEMIA

presentate nella seduta del 6 dicembre 1914.

Cerrolaza A — Éter y materia ó la verdad descubierta. Santander, 1914. 8°.

De Pretto O. — Sopra una grande forza tellurica trascurata: nuovi orizzonti per la Geologia. (Estr. dal « Bollet. della Soc. geol. ital. », vol. XXXIII). Roma, 1914. 8°.

Delgrosso M. — Sopra alcuni carbonati misti di Traversella. (Estr. dagli « Atti della R. Acc. delle scienze di Torino », vol. 49). Torino, 1914. 8°.

D'Erasmo G. — Su alcuni avanzi di pesci triassici nella provincia di Salerno. (Estr. dagli « Atti della R. Acc. delle scienze fisiche e matemat. di Napoli », vol. XVI). Napoli. 1914, 4°.

D'Ovidio E. — Placido Tardy: cenno necrologico. (Estr. dagli « Atti della R. Accademia delle scienze di Torino », vol. 50). Torino, 1914. 8°.

Pascal A. — Sopra i minori del determinante generalizzato di Scholtz-Hunyady. (Estr. dal « Giorn. di matem. di Battaglini », vol. I e II). Napoli, 1914. 8°.

Pascal E. — Sui principî della teoria delle funzioni di linee; Note I e II. Gli integrali Riemanniani delle funzioni di linee; Nota III. Le formole di Green e di Stokes per le funzioni di linee; Nota IV. (Estr. dal « Rendiconto della R. Acc. delle scienze fisiche e matem. di Napoli », vol. XX). Napoli, 1914. 8°.

Roccati A. — I ghiacciai del gruppo Clapier-Maledìa-Gelas. (Alpi Marittime). (Estr. dalla « Riv. del Club alpino ital. », vol. XXXII). Torino, 1913. 8°.

Roccati A. — Il bacino della Beonia o di Vallauria. (Alpi Marittime). (Estr. dalla « Rivista del Club alpino ital. », vol. XXXIII). Torino, 1914. 8°.

Roccati A. — Il pozzo trivellato dell'Ospedale S. Lorenzo nella città di Carmagnola. (Estr. dalla « Riv. di ingegneria sanitaria e di edilizia moderna », vol. IX). Torino, 1913. 4°.

Roccati A. — Il quarto tronco della linea Vievola-Tenda. (Ferrovia Cuneo-Ventimiglia-Nizza). (Estr. dal « Boll. della Soc. geol. ital. », vol. XXXII). Roma, 1913. 8°.

Roccati A. — Il talco delle Grangie Subiaschi in Val Pellice (Alpi Cozie) ed i minerali ad esso associati. (Estr. dagli « Atti della R. Acc. delle scienze di Torino », vol. 48). Torino, 1913, 8°.

Sacco F. — Cenni biografici di Giuseppe Mercalli. (Estr. da « Saggi di astronomia popolare », vol. IV). Torino, 1914. 8°.

Sacco F. — Geoidrologia dei pozzi profondi della Valle Padana. (Estr. dal « Giornale di geologia pratica », vol. X). Udine, 1912. 8°.

Sacco F. — I mondi antichi. (Estr. dagli « Atti della società ital. per il progresso delle scienze », VI riunione, 1912). Roma, 1913. 8°.

Sacco F. — La caverna del Caudano. (Estr. dal « Boll. dell'unione degli escursionisti », vol. VII). Torino, 1914. 8°.

Sacco F. — Les Alpes Occidentales: schema géologique. (Avec une carte géologique, une carte tectonique et une planche de coupes géol.). Turin, 1913. 4°.

Sacco F. — Osservazioni geo-idrologiche circa il problema dell'acqua potabile per Este. Este, 1913. 8°.

Sacco F. — Rinvenimento di Fenestelle all'Elba. (Estr. dal « Boll. della Soc. geol. ital. », vol. XXXII). Roma, 1913. 8°.

Sacco F. — Selenologie oder Mondkunde. (Sonderabdruck aus dem « Handwörterbuch der Naturwissenschaften », IX Band). Jena, 1913. 8°.

Weimarn (von) P. P. — Zur lehre von den Zuständen der Materie. Band I, Text.; II, Atlas. Dresden, 1914. 8°.

PERSONALE ACCADEMICO

PRESENTAZIONE DI LIBRI

(*) Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

RENDICONTI — Dicembre 1914.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 6 dicembre 1914.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Segue in terza pagina.

(*) Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 10 gennaio 1915.* N. 12.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 *dicembre* 1914.

Volume XXIII.° — Fascicolo 12°
e Indice del volume.

2° Semestre.

ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

// RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 dicembre 1914.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Trasformazione birazionale di una superficie algebrica qualunque, in una priva di punti multipli.* Nota del Corrispondente Francesco Severi.

Il problema di trasformare birazionalmente una superficie algebrica qualunque F, in una priva di punti multipli, appartenente ad uno spazio lineare S_r [1], è stato oggetto di molte ricerche, tra le quali ricorderò quelle di Noether, Del Pezzo, Kobb, Segre, B. Levi [2], all'ultimo dei quali è dovuta la completa dimostrazione della possibilità di tale trasformazione.

Poichè trattasi di una questione che costituisce il presupposto fondamentale di quasi tutte le ricerche di geometria sopra una superficie alge-

(1) Problemi equivalenti a questo sono, com'è noto, quello di costruire una superficie priva di punti multipli, di cui la data F possa considerarsi come proiezione (biunivoca), o quello di costruire una trasformata birazionale di F, che appartenga ad S_3 ed abbia soltanto singolarità ordinarie (linea doppia nodale e punti tripli su questa).

(2) Per le indicazioni bibliografiche rimando alla Memoria di Segre, *Sulla scomposizione dei punti singolari delle superficie algebriche* [Annali di Matematica (2), 25, 1896], nonchè ai successivi lavori di B. Levi, *Sulla riduzione delle singolarità puntuali delle superficie algebriche,* ecc. [ibidem (2), 26, 1896]; *Intorno alla composizione dei punti generici delle linee singolari,* ecc. [ibidem (3), 2, 1899]; *Risoluzione delle singolarità puntuali delle superficie* (Atti della R. Acc. delle scienze di Torino, 33, 1897); *Sulla trasformazione dell'intorno di un punto,* ecc. (ibidem, 35, 1899). La dimostrazione, cui ho alluso nel testo, è contenuta nel terzo di questi lavori (ved. anche un riassunto nei Comptes rendus, 134, 1902, pag. 222), sul fondamento delle precedenti ricerche di Segre e degli ulteriori sviluppi dati dallo stesso Levi negli altri tre lavori.

brica, e che ha inoltre un interesse innegabile anche dal punto di vista della teoria delle funzioni analitiche [1], credo di far cosa utile esponendone qui una risoluzione, che è di gran lunga più semplice di quella conosciuta.

La mia dimostrazione si svolge fondandosi soltanto sul concetto di composizione delle singolarità, qual'è precisato nella Memoria del Segre, e sul fatto, ivi dimostrato, che le prime polari dei punti dello spazio S_3, rispetto alla superficie F, contengono tutti i punti multipli, distinti ed infinitamente vicini della F. La linea direttiva del procedimento ch'io seguo, si può indicare in poche parole; e, se non si fosse trattato di argomento così delicato, che mi ha indotto ad approfondire anche le affermazioni di carattere più intuitivo [2], avrei potuto contenere questa Nota in limiti assai più ristretti.

Il concetto semplificatore è espresso sopratutto dalla proposizione che una curva C, variabile con continuità nello spazio, non può abbassarsi di genere, senza acquistare *nuovi* punti multipli (lemma β). Oltre a questo, premetto altri due lemmi: l'uno afferma, in sostanza, che la varietà razionale rappresentata nello spazio S_3 dal sistema di tutte le superficie d'ordine l assai alto, che passano con molteplicità *convenienti* per un dato gruppo base G, di un numero finito di punti — a distanza finita o infinitesima tra di loro — è priva di punti multipli (lemma α); e l'altro si riferisce alla natura delle singolarità che può presentare la curva intersezione di due superficie, le quali non abbiano alcuna linea multipla comune (lemma γ).

La difficoltà veramente essenziale, nella risoluzione delle singolarità di una superficie, è data dai *punti multipli proprî*, cioè da quei punti che abbassano il genere delle sezioni piane (o iperpiane) per essi. I punti multipli improprî invece, come vedremo, si fanno sparire con relativa facilità, mediante semplici considerazioni di geometria sopra una curva [3].

[1] Se $F(x, y, z) = 0$ è l'equazione della superficie F, il teorema in questione permette di affermare che le soluzioni dell'equazione precedente, nell'intorno di una soluzione *qualsiasi* (x_0, y_0, z_0), possono rappresentarsi completamente mediante un numero *finito* di sviluppi in serie di potenze di 2 parametri. Donde poi segue (a causa dell'algebricità) che *tutte* le soluzioni di $F = 0$ sono rappresentabili con un numero finito di serie siffatte. Delle singolarità di una superficie analitica $F = 0$, nell'intorno di un suo punto (ove la funzione F sia regolare), si è occupato recentemente G. Dumas (Comptes rendus, 151, 1911, pag. 682; 154, 1912, pag. 1495).

[2] Veggasi ad esempio l'osservazione del n. 8!

[3] Questa distinzione, dei punti multipli di una superficie, in proprî ed improprî, corrisponde ad un concetto familiare nella geometria sopra una superficie: quello cioè di curve fondamentali proprie ed improprie di un sistema lineare di curve [Ved. p. es. Enriques, *Introduzione alla geometria sopra le superficie algebriche* (Memorie dei XL (3), 10, 1896), n. 8]. Dal punto di vista proiettivo, ho già avuto occasione altra volta (Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, 15, 1901) di occuparmi della cosa. Ma non sembra che di tale distinzione, la quale parmi essenziale per la risoluzione delle singolarità delle superficie, si sia fatto uso sistematico nelle precedenti ricerche su questo

Un punto multiplo proprio P_1 della superficie F (che supponiamo in S_3) può esser origine di una o più *successioni di punti multipli proprî* infinitamente vicini, variamente ramificate a partire da P_1. Dicendo che i punti $P_1, P_2, \ldots, P_k$, *consecutivi* sopra un ramo di curva algebrica tracciato su F e avente l'origine in P_1, formano una successione di punti multipli proprî, intendo che alle curve sezioni di F colle superficie d'ordine l (convenientemente alto) i successivi passaggi per i punti della successione, importino sempre nuovi abbassamenti del genere.

A priori, naturalmente, non può affermarsi che ogni successione di punti multipli proprî di F, abbia un termine (nè, quindi, che le successioni sieno in numero finito). Il ragionamento della prima parte di questa Nota è appunto diretto a provare, in sostanza, che ogni successione di punti multipli proprî di F, è pur successione di punti base del sistema irriducibile $|C|$, staccato su F dal sistema $|\Delta|$ delle prime polari dei punti dello spazio (cosicchè ne segue che le successioni son tutte finite ed in numero finito), e dà il modo per fare sparire di colpo tutti i punti multipli proprî. Ed ecco brevemente come:

Si consideri il sistema $|A|$ staccato su F dalle superficie Φ di ordine l dello spazio, che hanno il comportamento fissato dal lemma α) rispetto al gruppo G dei punti base — distinti e infinitamente vicini — di $|C|$. Sia Q un punto *qualunque* di F, a distanza finita o infinitesima da punti di G, ma distinto da essi. Proviamo, anzitutto, che le A passanti per Q hanno *lo stesso genere* della generica A. Se, invero, il passaggio per Q abbassasse il genere delle A, ogni A per Q acquisterebbe (lemma α), rispetto alla A generica, qualche nuovo punto multiplo. Tenendo conto delle molteplicità d'intersezione in ciascun punto comune alla A variabile e ad una Δ fissata genericamente, e del fatto che Δ contiene *tutti* i punti multipli di F, si conclude che ogni nuovo punto multiplo, acquistato da A, assorbe qualcuna delle intersezioni variabili *semplici* di A con Δ; cioè qualcuna delle intersezioni variabili della superficie Φ, che stacca quella A, colla curva C comune ad F e a Δ, fuori delle linee multiple. Ma questo vuol dire che Q è un punto base di $|C|$, contro il supposto.

Ne deriva che, trasformando birazionalmente F in una superficie F′ di S_r, mediante il sistema semplice ∞^r $|A|$, la F′ viene ad esser priva di punti multipli proprî. Dopo ciò, si considerino le forme H di S_r soggette alla condizione di staccare sopra un generico iperpiano, passante per *ogni* punto *comunque* scelto su F′, un'*aggiunta* [nel senso di Castelnuovo [1]] alla

argomento. Il concetto di punto multiplo *isolato*, non coincide infatti con quello di punto multiplo *proprio*. Un punto multiplo isolato, che appartenga ad una linea multipla di molteplicità inferiore, non è necessariamente proprio.

[1] *Sui multipli di una serie lineare*, ecc. (Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, 7, 1893).

curva sezione A' di F' con quell'iperpiano. Prendendo sufficientemente alto l'ordine l delle forme H, mediante considerazioni di geometria sopra una curva (e tenendo conto, beninteso, che F' non ha punti multipli proprî), si riesce a soddisfare con facilità alle condizioni seguenti:

1ª) il sistema lineare completo $|M|$, contenente totalmente le sezioni delle H^l con F', stacca sulla generica sezione iperpiana A', per un punto qualunque di F', una serie lineare completa, priva di gruppi neutri [1];

2ª) i sistemi $|M|$ ed $|N| = |M - A'|$ non hanno punti base;

3ª) non esistono su F' gruppi di punti, a distanza finita tra loro, che sieno neutri pel sistema $|M|$.

Si trasformi allora F' in una superficie F'' di uno spazio S_d, mediante il sistema semplice ∞^d $|M|$. La trasformazione da F' ad F'' non introduce curve fondamentali, per guisa che ad un punto P, *comunque* scelto su F', risponde un numero finito di punti su F''. Sia P' uno di questi; A' una generica sezione iperpiana per P, ed N una curva di $|N|$ *che non passi per* P. (Una tal curva esiste sempre, essendo soddisfatta la 2ª condizione). Alla curva composta $A' + N$ risponde su F'' una sezione iperpiana $A'' + N'$ riducibile; e la parte N' — omologa di N —, essendo soddisfatta la 3ª condizione, *non passa per* P'. Quanto alla A'' — omologa di A' —, per la 1ª condizione, essa non ha punti multipli; cosicchè, complessivamente, la $A'' + N'$ passa per P' con un punto semplice, e P' è perciò semplice anche per F''. Si è così ottenuta una trasformata F'' di F, priva di punti multipli.

Il metodo esposto può estendersi, senza gravi difficoltà, anche alle varietà superiori; ma di ciò mi occuperò in un'altra Nota.

1. Proposizioni preliminari. — Affinchè il lettore possa subito seguire la linea fondamentale del procedimento, senza essere fin dall'inizio distratto dall'esame di questioni di dettaglio, premetterò l'enunciato di alcuni lemmi, riservandomi di dimostrarli alla fine.

α) Dato nello spazio un gruppo G di k punti $P_1, P_2, \ldots, P_k$ — a distanza finita o infinitesima tra di loro [2] — si posson sempre determinare tali molteplicità $s_1, s_2, \ldots, s_k$, da assegnarsi nei punti dati, che:

1°) le superficie d'ordine, assai alto, $l (\geqq L)$, passanti pei P_i colle molteplicità *assegnate* s_i, non posseggano di conseguenza altri punti base, ed abbiano nei punti P_i molteplicità *effettive* uguali alle assegnate;

2°) imponendo alle superficie suddette l'ulteriore passaggio per un punto *qualunque* Q — a distanza finita o infinitesima da punti di G — non compaiano altri punti base, all'infuori di $Q, P_1, \ldots, P_k$, con ivi le molteplicità *effettive* $1, s_1, s_2, \ldots, s_k$.

β) *Una curva* A *variabile con continuità nello spazio, non può abbassarsi di genere senza acquistare un nuovo punto multiplo.*

[1] Cioè di gruppi che presentino una sola condizione alle M.

[2] È appena necessario di avvertire che un siffatto gruppo si assegna dando una curva algebrica che contenga i punti P_i (come semplici o multipli).

È opportuno di chiarir subito che, quando parliamo di un *nuovo* punto multiplo che la A deve acquistare, intendiamo non soltanto che questo punto possa essere distinto dai limiti dei punti singolari variabili, o infinitamente vicino ad uno di essi, ma che possa addirittura *sovrapporsi* ad uno di questi limiti, il quale, in tal caso, viene ad aumentare di molteplicità.

Consideriamo, ad esempio, nello S_4, la superficie F intersezione completa di due forme, che si tocchino in un punto P; e proiettiamo F sullo spazio ordinario, da un punto O della retta che congiunge P con un punto generico di F. La proiezione F′ di F verrà a possedere in P′, proiezione di P, un punto triplo, che sarà doppio per la linea doppia di F′, e tale, inoltre, che una sezione piana di F′, condotta per P′, avrà il genere inferiore di un'unità rispetto al genere della sezione piana generica A. Orbene, se A varia tendendo a passare per P′, due punti doppî di A tendono a P′; e quando A viene a passare per P′, essa acquista un nuovo punto doppio, che si sovrappone ai due precedenti, dando luogo, insieme con essi, al punto triplo P′.

Insomma, se ogni punto s-plo di A si considera come « equivalente » ad $\frac{s(s-1)}{2}$ punti doppî, ciò che aumenta è il numero complessivo dei punti doppî equivalenti ai punti multipli di A.

γ) *Sia* A *la curva sezione di una superficie* F *dello spazio, dotata di singolarità qualunque, con una superficie* Φ, *la quale non contenga alcuna linea multipla di* F, *nè abbia con questa in comune alcuna linea infinitesima (semplice o multipla): allora in o g n i suo punto la* A *presenta una molteplicità uguale al prodotto delle molteplicità, ivi, di* F, Φ.

2. Trasformazione della superficie F in una priva di punti multipli proprî. — Consideriamo sulla nostra superficie F, dotata di singolarità arbitrarie nello spazio ordinario, il sistema lineare irriducibile (¹) $|C|$ staccato, fuori delle linee multiple di F, dal sistema $|\Delta|$ delle prime polari dei punti dello spazio; e indichiamo con G l'insieme di tutti i punti semplici e multipli, distinti e infinitamente vicini, eventualmente comuni alle C. Si sottintende che, in G, ogni punto comune alle C viene contato una volta sola, a prescindere dalla molteplicità che in quel punto possiede la C variabile.

Indicheremo inoltre genericamente con Φ una superficie passante pei punti del gruppo base G, colle molteplicità richieste dal lemma α); e quando di questa superficie sia fissato l'ordine l, la designeremo con Φ^l. Intenderemo, inoltre, che sia sempre $l \geq L+1$, ove L è il limite a partire dal quale le Φ^l soddisfanno ad α).

Il sistema $|\Phi^l|$, di tutte le Φ^l, stacca su F un sistema lineare *semplice* $\infty^r|A|$, che non ha altri punti base, all'infuori di quelli del gruppo G

(¹) La irriducibilità di $|C|$ apparisce subito, sotto la forma duale.

(taluni dei quali, eventualmente, posson esser multipli per la A generica). Ci proponiamo di dimostrare che *su* F *non esiste alcun punto* Q, *semplice o multiplo, a distanza finita o infinitesima da punti del gruppo base* G, *tale che le* ∞^{r-1} *curve del sistema* |A|, *passanti per* Q, *abbiano tutte genere inferiore rispetto a quello della generica* A.

Suppongasi, se è possibile, che un tal punto Q esista: e dicansi A_0, Φ_0 rispettivamente le A, Φ passanti per esso.

Allorchè la Φ^l variabile viene a passare per Q, la relativa curva A, pel lemma β), acquista (almeno) un *nuovo* punto multiplo M: nuovo, rispetto ai punti multipli fissi e ai limiti dei punti singolari variabili lungo le linee multiple di F.

Domandiamoci anzitutto: dove può cadere M? Suppongasi, dapprima, che M sia variabile con A_0. Allora, se M variasse coincidendo con (o conservandosi infinitamente vicino ad) un punto mobile lungo una linea multipla effettiva di F, quando una A, passante pel punto generico R di questa linea, divenisse una A_0, si altererebbe la *composizione* della singolarità di A in R. Invece, questo non può accadere. Considerando infatti la curva A staccata su F da una Φ^l composta mediante una Φ^{l-1} variabile ed un piano *fisso* π, uscente da R, se Φ^{l-1} va a passare per Q, e diviene Φ_0^{l-1}, la composizione della singolarità di A in R non muta, giacchè Φ_0^{l-1} non passa per R (lemma α).

Nè può darsi che M descriva una linea infinitesima appartenente all'intorno di un punto di G, perchè, altrimenti, o la generica Φ^l incontrerebbe il luogo del punto M, *che dovrebbe esser multiplo per* F (n. 7, oss. 2ª), per lo meno in tanti punti variabili quanti son quelli in cui lo incontra la Φ_c^l (che è una particolare Φ^l), e quindi M non sarebbe per A_0 un punto multiplo essenzialmente nuovo; oppure il luogo di M sarebbe *fondamentale* pel sistema delle Φ^l, e quindi contenuto in ogni Φ_0^l. Cosicchè, in tal caso, il sistema delle Φ_0^l verrebbe ad avere altri punti base (cfr. coll'osservaz. 2ª, del n. 7), oltre quelli assegnati; contrariamente al lemma α). Se, pertanto, M è variabile, si muove di necessità nell'intorno di Q, che risulta allora multiplo per F, in quanto ad esso *succede* il punto M multiplo per F.

Se M resta fisso al variare di A_0, esso si sovrapporrà a Q o ad un punto P di G. Proviamo, intanto, che quest'ultima ipotesi è assurda. Invero, la A_0 avrebbe in P un punto di molteplicità superiore a quella che ivi presenta la generica A, e ciò significherebbe [lemma γ)] o che la Φ_0^l ha in P molteplicità superiore a quella della Φ^l generica, oppure che Φ_0^l ha in comune con F una linea infinitesima dell'intorno di P: circostanze ambedue incompatibili col lemma α).

Infine, se M è fisso e sovrapposto a Q, non può darsi che Q — il quale, si ricordi, è semplice per Φ_0^l [lemma α)] — sia pur semplice per F, chè altrimenti [lemma γ)] le F, Φ_0^l avrebbero in comune anche l'intorno di Q, contrariamente ad α).

Si conclude, pertanto, che il punto M coincide con Q, o si mantiene nell'intorno di Q, che in ogni caso è *multiplo per* F.

Si ricordi, ora, che la generica Δ contiene tutti i punti multipli, distinti e infinitamente vicini, di F: e quindi anche i punti Q, M. Ciò posto, facciamo variare una A, finchè essa venga a passare per Q e divenga, così, una A_0. La curva A_0 viene allora a possedere un *nuovo* punto multiplo su Δ, e s'accresce così il numero delle intersezioni di A_0 con Δ assorbite dai punti multipli di A_0 (¹).

Tale accrescimento non può che avvenire a scapito delle intersezioni variabili *semplici* della A variabile con Δ, cioè delle intersezioni variabili della superficie Φ^l che stacca A, colla C segnata su F (fuori delle linee multiple) da Δ. Siccome, infine, le nuove intersezioni semplici, assorbite dai punti multipli di A_0, sono andate a finire nell'intorno di Q, si conclude che Q appartiene a C. E poichè questo vale per la generica C, ne deriva che Q è un punto base di $|C|$, contro il supposto. L'ipotesi iniziale che le A_0 si abbassassero di genere, è pertanto assurda.

Osservazione. — Diciamo $P_1, P_2, \ldots, P_k$ una *successione* di punti infinitamente vicini di G, avente l'*origine* in P_1, e $\overline{G}$ il gruppo parziale costituito da quei punti. Supponiamo, inoltre, che nell'intorno di P_k non si trovino altri punti di G. Applicando allora il precedente ragionamento alle superficie Ψ^l d'ordine l assai alto, che passano con molteplicità convenienti pel gruppo $\overline{G}$, si prova che la generica curva sezione di F con una Ψ^l per un punto qualunque Q, dell'intorno di 1° ordine di P_k, ha lo stesso genere della sezione di F con una generica Ψ^l. Ciò significa che *tutte le successioni di punti multipli proprî della* F, *son contenute nel gruppo* G: conformemente a quanto abbiamo enunciato nella prefazione. Quest'osservazione non occorre affatto nel seguito; ma tuttavia abbiamo reputato opportuno di farla, perchè illumina maggiormente il nostro procedimento.

3. Si trasformi ora birazionalmente la superficie F in una superficie F′ dello S_r, sulla quale le curve A′, omologhe delle A, sieno staccate dagli iperpiani dello spazio. La F′ risulterà allora priva di punti multipli proprî, e si potrà enunciare il teorema:

Una superficie algebrica qualunque, può sempre trasformarsi birazionalmente in un'altra priva di punti multipli proprî.

4. Trasformazione birazionale d'una superficie algebrica in una affatto priva di punti multipli. — Continuando ad operare sulla superficie F′ ultimamente ottenuta in S_r, consideriamo le forme H^l, d'ordine l assai alto, ciascuna delle quali gode della proprietà di staccare sopra un

(¹) Si tenga presente che la molteplicità d'intersezione di una superficie e di una curva — che non stia nè tutta nè in parte sulla superficie — in ognuno dei punti distinti e infinitamente vicini, ad esse comuni, si valuta come se i punti stessi fossero tutti distinti. Ved. Segre, loc. cit., n. 5.

iperpiano, condotto genericamente per *ogni* punto *comunque* scelto su F', una forma *aggiunta* alla sezione A' di F' con quell'iperpiano. Si possono subito ottenere forme siffatte, p. es. nel modo seguente: Si proietti F' da un S_{r-4} sopra un S_3, e si consideri il cono, di un certo ordine m, che dall'S_{r-4} proietta la prima polare di un punto generico di S_3, rispetto alla superficie proiezione di F'. Aggregando a questo cono una forma qualunque di ordine $l-m$, si avrà una forma d'ordine l soddisfacente alla richiesta condizione, giacchè tale forma passa, con molteplicità $s-1$ almeno, per ogni punto s-plo di F', e *quindi* [1], di A'. Le H^l formano un sistema lineare, perchè il fascio individuato da due di esse appartiene tutto al loro sistema.

In forza di una proposizione da me altrove dimostrata [2], si può supporre, crescendo quanto occorre l, che le H^l stacchino, fuori delle intersezioni fisse, una serie lineare completa g_n^s, sulla *generica* sezione iperpiana A'. Anzi, nulla vieta anche di supporre che questa serie sia priva di gruppi neutri; bastando all'uopo di scegliere, p. es., l così grande che risulti $n > 2p$, ove p è il genere di A'.

Dicasi M la curva sezione di una generica H^l con F', fuori delle linee multiple, ed $|M|$ il sistema lineare *completo* individuato da M [3]. Il sistema $|M|$ stacca, sopra una *qualunque* sezione iperpiana irriducibile A_0', una serie lineare che ha la dimensione s, perchè il sistema residuo completo, $|N| = |M - A'|$, è indipendente dalla scelta della sezione iperpiana A'.

Dico che $|M|$ non può avere punti base. Se, invero, fosse P un punto base di $|M|$, sulla generica sezione iperpiana A_0' per P, il sistema $|M|$ staccherebbe, fuori di P, una $g_{n'}^s$, di ordine $n' < n$. Ora, essendo $n > 2p$, per la g_n^s, esistente su A', si ha $s = n - p$, donde segue $s > n' - p$. Ma ciò è assurdo, perchè sulla A_0', che *ha lo stesso genere p di* A', si avrebbe una serie $g_{n'}^s$, speciale, di dimensione $s > p$. Risulta anche, da ciò, che $|M|$ stacca sulla sezione di F', con un iperpiano condotto genericamente per un punto qualunque di F', una serie *completa* priva di gruppi neutri ($n > 2p$); mentre prima questo fatto si poteva affermare soltanto in relazione alla generica A'.

Le stesse considerazioni svolte pel sistema $|M|$, si possono ripetere per $|N|$. Aumentando, se occorre, l, si può ottenere che $|N|$ stacchi nella generica A'

[1] Ved. l'Osservazione del n. 8.

[2] Bertini e Severi, *Osservazioni sul Restsatz per una curva iperspaziale* (Atti della R. Accad. delle scienze di Torino, 43, 1908); n. 1 della mia lettera al prof. Bertini.

[3] Qui occorre il concetto di sistema lineare completo di curve sopra una superficie, e l'unicità del sistema lineare completo determinato da una curva. Com'è ben noto, ciò può stabilirsi per via del tutto elementare, come ha fatto Enriques, indipendentemente dalla risoluzione delle singolarità. Potremmo anche dimostrare, senza far uso della risoluzione delle singolarità, che il sistema completo $|M|$ coincide con quello staccato su F dalle H^l: ma ciò è superfluo.

una serie lineare completa g_ν^σ con $\nu > 2p$. Si trarrà allora, come prima, la conclusione che |N| non ha punti base su F'.

È poi superfluo di aggiungere che tanto |M| quanto |N| si posson supporre *semplici*. Quanto ad |M|, si osserverà, inoltre, che esso non può possedere gruppi neutri, costituiti da punti a distanza finita tra loro.

Se infatti sono P e Q due punti di F' *a distanza finita tra loro*, una generica N, insieme con una sezione iperpiana per P e non per Q, dà appunto una M che passa per P e non per Q.

Trasformiamo birazionalmente F', mediante il sistema semplice |M|, in una superficie F'' di uno spazio S_d, sulla quale gli iperpiani stacchino le curve M', omologhe delle M.

Poichè |M| non ha punti-base, la trasformazione da F' ad F'' non introdurrà curve fondamentali, sicchè ad *ogni* punto P di F' non corrisponde se non un numero finito di punti di F''. Sia P' uno di questi. Si consideri una N che non passi per P: il che è sempre possibile, giacchè |N| non ha punti-base. Dal momento che su F' non esistono punti *associati* a P rispetto ad |M|, a distanza finita da P, la curva N', omologa di N, non passerà per P'. Diciamo ora A_0' una generica sezione iperpiana di F', per P; ed A_0'' la curva, *priva di punti multipli*, omologa di A_0' su F''. Alla particolare M, costituita da A_0' e da N, risponde su F'' una sezione iperpiana $A_0'' + N'$, che passa per P' con un punto semplice (giacchè tal punto giace necessariamente su A_0'' e non su N').

Dunque P', che è poi un qualunque punto di F'', è semplice anche per la superficie. E si conclude che:

Ogni superficie algebrica può trasformarsi birazionalmente in un'altra affatto priva di punti multipli.

5. Dimostrazione del lemma α). — Il dato gruppo-base G, cui si allude nell'enunciato del lemma, si potrà scindere anzitutto in gruppi parziali $G_1, G_2, \ldots$, costituiti ciascuno da una successione di punti appartenenti ad un medesimo ramo di curva algebrica. Si sottintende che due di questi gruppi parziali potranno avere in comune l'origine (dei relativi rami) ed anche alcuni dei punti consecutivi; cosicchè, nel gruppo $G_1 + G_2 + \cdots$, qualche punto di G potrà esser ripetuto più volte.

È chiaro che, quando il lemma sia dimostrato per questi gruppi parziali, se ne potrà agevolmente dedurre la sua validità anche per G. Se, invero, in relazione al gruppo G_j il lemma è soddisfatto dalle superficie d'ordine $l \geq L_j$, passanti pei punti di G_j con molteplicità effettive convenienti, profittando delle superficie d'ordine $\sum\limits_j L_j$, composte mediante superficie degli ordini $L_1, L_2, \ldots$, passanti nel modo debito rispettivamente per $G_1, G_2, \ldots$, si verifica subito il lemma α) in relazione al gruppo dato G. Le molteplicità da assegnarsi per le superficie d'ordine $l \geq \sum\limits_j L_j$, nei punti

di G, sono precisamente quelle che ivi presentano le suddette superficie spezzate.

Possiamo dunque limitarci al caso in cui il gruppo dato G è costituito dai punti $P_1, P_2, \dots, P_k$ consecutivi sopra *un* ramo di curva algebrica, coll'origine in P_1.

Si operi una trasformazione birazionale dello spazio S in una varietà razionale normale a tre dimensioni S', riferendo proiettivamente le quadriche per P_1 agl'iperpiani di uno spazio ad otto dimensioni. Sulla S', che è priva di punti multipli, si avrà una superficie fondamentale π_1' (un piano), corrispondente a P_1, ed i punti $P_2', \dots, P_k'$ — dei quali almeno il primo su π_1' — omologhi di $P_2, \dots, P_k$. Si trasformi similmente S' in una varietà razionale normale, S'', priva di punti multipli, mediante le quadriche (dello spazio S_8) passanti per P_2'. Sopra S'' si avrà una superficie π_1'' omologa di π_1', un'altra π_2'' omologa di P_2' (e appoggiata a π_1'' secondo una retta), ed infine i punti $P_3'', \dots, P_k''$ — dei quali almeno P_3'' su π_2'' — corrispondenti a $P_3', \dots, P_k'$.

Si prosegua così, fino a che si arrivi ad una varietà razionale normale, $S^{(k)}$, priva di punti multipli, sulla quale si abbiano le superficie razionali $\pi_1^{(k)}, \pi_2^{(k)}, \dots, \pi_k^{(k)}$, imagini dei punti $P_1, P_2, \dots, P_k$ di S. Questi punti e superficie son evidentemente i soli elementi fondamentali nella corrispondenza birazionale tra S ed $S^{(k)}$ (e tra $S^{(k)}$ ed S).

Alle sezioni iperpiane di $S^{(k)}$, rispondono in S le superficie Φ, di un certo ordine L, passanti pei P_i con certe molteplicità effettive s_i, e non aventi altri punti-base. Le Φ — diciamole Φ_0 — uscenti da un qualsiasi punto Q di S, a distanza finita o infinitesima dai P_i, non hanno in conseguenza in comune nè una curva nè una superficie fissa, che sarebbe fondamentale per la trasformazione tra S ed $S^{(k)}$. Ad esse rispondono le sezioni iperpiane di $S^{(k)}$, passanti per un punto semplice ben determinato $Q^{(k)}$. Poichè una generica di queste sezioni non contiene alcuna delle superficie $\pi_i^{(k)}$, ad essa risponderà una Φ_0 non avente nei P_i molteplicità superiori alle s_i. D'altra parte è poi chiaro che la Φ_0, corrispondente ad una sezione iperpiana non tangente ad $S^{(k)}$ in $Q^{(k)}$, ha in Q un punto semplice.

Profittando delle superficie d'ordine $L + 1$ spezzate ciascuna in una delle suddette Φ ed in un piano di S, si verifica subito che il lemma α) è anche vero per le superficie d'ordine $L + 1$; e così di seguito.

6. Dimostrazione del lemma β). — Quando la curva A varia con continuità nello spazio, tendendo ad una posizione limite A_0, *dello stesso ordine n di* A, la congruenza Γ_0 delle corde di A_0 fa certamente parte della congruenza limite di quella, Γ, constituita dalle corde di A. Al più, potrà darsi che, per ottenere la congruenza limite, occorra aggiungere a Γ_0 una o più congruenze di rette, che più non sieno corde (nè proprie nè improprie) di A_0. Comunque sia, l'ordine h_0 della Γ_0 risulta non superiore all'ordine h di Γ.

Ricorrendo ad una proiezione delle A , A_0 da un punto generico dello spazio, sopra un piano, si ottengono i loro generi p, p_0:

$$p = \frac{(n-1)(n-2)}{2} - \tau - h \quad , \quad p_0 = \frac{(n-1)(n-2)}{2} - \tau_0 - h_0 ,$$

ove τ , τ_0 sono gli « equivalenti », in punti doppî, dei punti multipli di A , A_0 (assunti $\frac{s(s-1)}{2}$ punti doppî come equivalenti di *ogni* punto s-plo). Poichè la proiezione A_0' di A_0 ha come punti multipli per lo meno i limiti dei punti multipli di A′ proiezione di A, così risulta

$$h + \tau \leq h_0 + \tau_0 \quad , \quad h_0 \leq h \quad , \quad p_0 \leq p .$$

E siccome, inoltre, $h + \tau + p = h_0 + \tau_0 + p_0$, se $p_0 < p$, sarà $\tau_0 > \tau$, che è quanto si voleva provare.

Osservazione. — *Il teorema reciproco di β) non è vero*; ma si può affermare, tuttavia, in base alle relazioni precedenti, che, *se aumenta il numero dei punti multipli della* A *variabile, diminuisce o il genere di* A *o il numero de' suoi punti doppî apparenti (o ambedue questi caratteri).* Per avere un esempio del caso in cui aumenta il numero dei punti multipli di A, senza che tuttavia si abbassi il genere della curva, consideriamo il sistema continuo di curve A ottenute, in S_3, proiettando da un punto generico O, di S_4, un fascio di sezioni iperpiane di una superficie F di S_4, avente un punto doppio improprio (isolato). La A_0, proiezione della sezione che passa pel punto doppio improprio, possiede un nuovo punto doppio P_0 (rispetto alla generica A), e tuttavia ha lo stesso genere di A. Nel passaggio da A ad A_0, la congruenza delle corde di A si spezza nella congruenza delle corde di A_0 e nella stella (P_0).

7. Dimostrazione del lemma γ). — Il fatto enunciato è ben noto e d'immediata dimostrazione [1] pei punti multipli distinti di A o pei punti semplici a distanza finita dai punti multipli. Basterà dunque stabilire il teorema per una successione $P_1, P_2, \ldots, P_k$ di punti di A, consecutivi sopra un ramo della curva, avente l'origine in P_1.

Si eseguisca una prima trasformazione quadratica dello spazio, col punto fondamentale isolato in P_1 e che sia, pel resto, generica. Alla superficie Φ risponde una superficie Φ', che, per ipotesi, non contiene alcuna parte della curva p_1', corrispondente a P_1, sulla superficie trasformata F′. La Φ' passa inoltre pel punto P'_2 di p_1', omologo di P_2, e il cono tangente a Φ' in P'_2 non contiene, per ipotesi, alcuna parte del cono ivi tangente ad F′; sicchè

[1] Basta riferirsi alle sezioni di F , Φ con un iperpiano generico pel punto considerato.

la curva A', corrispondente ad A, ha in P_2' molteplicità uguale al prodotto delle molteplicità che ivi hanno F', Φ'. Ciò significa, in altri termini, che P_2 ha per A, molteplicità uguale al prodotto delle molteplicità ivi di F, Φ. Si eseguisca ora un'altra trasformazione quadratica di F', ponendo in P_2' il punto fondamentale isolato: se ne dedurrà il fatto enunciato pel punto successivo P_3 di A; e così proseguendo.

Osservazione 1ª. — Il teorema dimostrato vale anche per la curva comune ad una superficie F di uno spazio S_r e ad una forma Φ dello stesso spazio. Il ragionamento è identico, salvo le parole.

Osservazione 2ª. — Quando si considera sopra una superficie F un numero *finito* di punti, semplici o multipli, $P_1, P_2, \ldots, P_k$, consecutivi sopra un ramo di curva algebrica coll'origine in P_1, usando, come prima, di una successione di trasformazioni quadratiche, si possono sciogliere gli intorni (di 1° ordine) di quei punti in altrettante curve effettive distinte (irriducibili o no) della superficie trasformata $F^{(k)}$. È appunto questa possibilità che ci permette di considerare senz'altro, sulla F primitiva, come altrettante curve gl'intorni dei punti dati.

È lecito pertanto di affermare, ad es., che la generica curva A di un sistema lineare $|A|$, tracciato su F, non può possedere un punto multiplo variabile lungo una linea infinitesima *semplice* della superficie, intorno ad un punto (base per $|A|$) semplice o multiplo per F [1].

Così pure, se la generica A non ha intersezioni variabili con una linea infinitesima situata nell'intorno di un punto-base del sistema, questa linea si potrà trattare esattamente, come se fosse un'effettiva curva fondamentale di $|A|$.

Queste osservazioni ci sono occorse nella dimostrazione del n. 2.

8. Osservazione. — Nella dimostrazione del n. 4 abbiamo affermato che *ogni punto s-plo per la sezione* C *di una superficie* Φ *dello* S_r $(r \geq 3)$, *con un iperpiano condotto genericamente da un punto qualunque* P *di* Φ, *è pure s-plo per la superficie* [2]. Crediamo che nessun lettore eleverebbe dubbî su quest'affermazione, anche se non c'intrattenessimo a giustificarla; tanto più, dopo la dimostrazione del lemma γ). Tuttavia, *ad abundantiam*, diamo qui la dimostrazione del fatto asserito.

[1] Più in generale, il noto teorema « *Una curva* A *variabile entro un sistema lineare sopra una superficie algebrica* F, *non può aver punti multipli variabili in punti semplici di* F » (cfr. p. es. Enriques, loc. cit., n. 5), vale anche pei punti semplici di F situati a distanza infinitesima da punti o linee multiple della superficie. Il ragionamento consueto si riferisce, è vero, a punti semplici a distanza finita da punti multipli di F; ma noi possiamo ridurci a questo caso, assoggettando la data superficie alle trasformazioni indicate ai nn. 2 e 4; giacchè ognuna di queste trasformazioni non muta mai una curva della superficie su cui si opera, in un punto della superficie trasformata.

[2] Nel n. 4 la superficie considerata si chiamava F' ed A', la sua sezione iperpiana. Qui, per comodità, abbiamo adottato notazioni nuove senza apici.

La cosa è senz'altro evidente pei punti multipli distinti di C. Esaminiamo dunque p. es. i punti multipli infinitamente vicini a P. Sia $P, P_1, \ldots, P_h$ una *successione* di punti aventi rispettivamente le molteplicità $s, s_1, \ldots, s_h$ per C, talchè P sarà pure s-plo per Φ. Supponiamo che l'iperpiano I, che stacca su Φ la C, sia generico nel senso che non tocchi il cono tangente in P a Φ, nè contenga alcuna delle sue eventuali generatrici essenzialmente multiple (generatrici che rimangon multiple, anche quando ciascuna delle parti multiple del cono si conti semplicemente). Assoggettiamo Φ ad una trasformazione quadratica dello S_r, che abbia il punto fondamentale isolato in P e che sia pel resto generica; e diciamo Φ', C', I' gli enti omologhi di Φ, C, I; ω' la curva corrispondente a P, sulla superficie Φ'. L'iperpiano I' incontra (non tocca) in punti semplici — tra i quali il punto P_1' omologo di P_1 — la curva ω'; e poichè il cono tangente a Φ' in P_1' si spezza in piani passanti per la tangente ivi ad ω' ([1]), I' non toccherà questo cono, nè conterrà alcuna delle sue generatrici essenzialmente multiple. L'iperpiano I' si troverà pertanto, rispetto a Φ', nelle stesse condizioni in cui si trovava I rispetto a Φ; ed il punto P_1' avrà per Φ' la stessa molteplicità s_1, che ha per C': cioè P_1 avrà per Φ la molteplicità s_1. Così proseguendo, si prova il fatto asserito, per tutti i punti infinitamente vicini a P.

Quanto agli altri punti multipli di C, basterà che pure in essi l'iperpiano I non tocchi il cono ivi tangente a Φ, nè contenga alcuna generatrice essenzialmente multipla; la qual condizione è evidentemente soddisfatta per I generico.

Fisiologia. — *Nuove ricerche sui muscoli striati e lisci di animali omeotermi.* Nota III (part. 1ª): *La fatica studiata nel preparato frenico-diaframmatico*, del Corrisp. FILIPPO BOTTAZZI ([2]).

In un mio precedente lavoro ([3]), l'argomento della fatica muscolare fu appena toccato. Con le presenti ricerche mi sono proposto di colmare, almeno in parte, tale lacuna.

La disposizione sperimentale è stata quella medesima che fu adottata nelle precedenti ricerche.

Stimolavo ritmicamente il nervo o il muscolo del preparato frenico-diaframmatico, tenuto nella camera-termostato, con scosse d'apertura di corrente indotta, di frequenza e intensità variabili.

([1]) Il cono tangente ad una superficie in un punto semplice O di una sua linea s-pla, si spezza infatti in piani passanti per la tangente t in O alla linea multipla; e ciò perchè t è generatrice s-pla pel suddetto cono (Ved. ad es. Segre, loc. cit., n. 1).

([2]) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia di Napoli.

([3]) Filippo Bottazzi, *Nuove ricerche sui muscoli striati e lisci di animali omeotermi*. Prima Memoria. Memorie della R. Accad. d. Lincei, in corso di stampa.

Avendo osservato che, quando il muscolo più non si contraeva in seguito a stimolazioni superliminari applicate al nervo, era tuttavia possibile provocare contrazioni applicando gli stessi stimoli direttamente alle due estremità della striscia diaframmatica, ho ragione di credere che la cessazione delle risposte muscolari, nel primo caso, dipendesse dal fatto che gli eccitamenti provocati nel nervo erano bloccati a livello delle giunzioni neuromuscolari: dipendesse, cioè, da fatica degli apparati giunzionali.

In generale, quando stimolavo il nervo, il muscolo era tutto immerso nel liquido di Ringer, e gli eccitatori anulari di platino soprastavano al liquido quanto bastava perchè il tratto di nervo da stimolare non ne rimanesse bagnato. Quando invece stimolavo direttamente il muscolo, ne lasciavo all'asciutto solo un più o meno lungo pezzo dell'estremità superiore, mentre il resto rimaneva immerso. Questa è la ragione per cui ho dovuto usare correnti molto forti. Tale disposizione, però, se evita il disseccamento e la asfissia del preparato, espone all'inconveniente di produrre una variazione dell'intensità degli eccitamenti, e quindi delle contrazioni, col variare della lunghezza del tratto di muscolo immerso, tutte le volte che si toglie e si rimette, per qualsiasi scopo, il liquido di Ringer nel tubo cilindrico in cui si trova sospeso il preparato, essendo, a occhio, impossibile di riportare ogni volta il liquido precisamente sempre allo stesso livello. Oltre a ciò, lo stesso gorgogliare dell'ossigeno, per poco che varii la grandezza delle bolle, bagnando più o meno il pezzo di muscolo lasciato all'asciutto, fa variare la resistenza elettrica del preparato, e quindi la intensità delle stimolazioni. A queste involontarie variazioni della intensità degli stimoli, che si generavano nel modo detto, io attribuisco le più irregolari ed incostanti variazioni delle curve di fatica.

Gli autori [1] hanno distinto nelle curve di fatica diverse parti, che corrisponderebbero ad altrettanti periodi dell'attività funzionale del muscolo o del preparato neuro-muscolare. Ma nella interpretazione dei tracciati non bisogna dimenticare che la forma e la durata delle curve di fatica variano col variare delle condizioni sperimentali, specialmente col variare della frequenza e intensità degli stimoli, della temperatura, del peso, e secondo che il muscolo lavora caricato continuamente o in sopraccarico; secondo che si stimola il nervo o il muscolo (lasciando da parte le curve di fatica da stimolazioni riflesse o da impulsi volontari); col tempo decorso dall'allestimento del preparato, specialmente quando si tratta di nervi e muscoli di animali omeotermi; con la più o meno sufficiente ossigenazione dei tessuti e con lo stato di nutrizione di questi, vale a dire con la loro capacità funzionale ecc. Ogni curva di fatica è, dunque, sempre relativa alle condizioni in cui fu

[1] H. Kronecker, ved. appresso; I. Novi, *Die graphische Darstellung der Muskelermüdung*, in Centr. f. Physiol. XI, pag. 377 (1897); I. Ioteyko, *Fatigue*, in Dictionn. de Physiol. d. Ch. Richet, vol. VI, pp. 29-213 (1900).

registrata. Basta infatti variare le condizioni principali (per es. l'intensità o la frequenza degli stimoli), mentre si registra una curva di fatica, per vederla subito modificarsi nel suo andamento.

Nella interpretazione dei tracciati da me ottenuti, io ho rivolto la mia attenzione non solo alla « curva di fatica » del Kronecker [1], cioè alla linea ideale che congiunge gli apici delle singole contrazioni provocate a intervalli eguali, ma anche alla linea che congiunge le basi delle dette contrazioni: potremmo chiamare « curva apicale » la prima, e « curva basale di fatica » la seconda. Questa informa su eventuali modificazioni che subisce il tono del preparato muscolare, durante la sua attività. Lo stesso Kronecker (loc. cit. [*b*], pag. 639) ebbe ad osservare, che in certi casi, e specialmente quando sono poco caricati, i muscoli « rimangono contratti anche durante le pause ».

Ma nei muscoli di rana variazioni del tono durante l'attività ritmica si presentano raramente, eccetto sotto l'azione di veleni [2]. Frequenti sono invece nel mio preparato diaframmatico, che appartiene alla categoria dei muscoli rossi; e per ciò io le ho fatte oggetto di particolare osservazione.

1. *Fatica delle giunzioni neuro-muscolari.* — Le curve di fatica che si ottengono stimolando ritmicamente il nervo di un preparato neuro-muscolare, esprimono verosimilmente la fatica delle giunzioni neuro-muscolari, poichè, da una parte, esse differiscono da quelle che si ottengono stimolando direttamente il muscolo, e, d'altra parte, si può escludere che, in quelle condizioni sperimentali, si verifichino rilevabili fenomeni di fatica del nervo. La fig. 1 rappresenta la porzione iniziale di una lunga curva di fatica ottenuta mediante stimolazione ritmica del nervo, della frequenza di 22-26 stimoli al minuto. La curva della fig. 2 fu invece ottenuta con 80 stimoli al minuto.

Le più notevoli differenze fra le due curve sono: la mancanza di una « scala » e la rapidità con cui le contrazioni discendono dall'altezza massima alla minima in quella ottenuta con stimoli più frequenti (fig. 2), mentre nella curva della fig. 1 la « scala » è visibilissima, e la discesa è tanto meno ripida, che il tratto *b'c* è convesso verso l'alto, mentre è concavo nella curva della fig. 2.

L'azione affaticante degli stimoli troppo frequenti è dunque evidente. La forma del tratto *a b c* della fig. 2 è caratteristica della fatica delle giunzioni neuro-muscolari.

(1) H. Kronecker [*a*], *Ueber die Ermüdung und Erholung der quergestreiften Muskeln.* Ber. d. königl. sächs. Gesell. d. Wiss., öff. Gesamtsitz. am 12 December 1871, pp. 690-780; Id. [*b*], *Ueber die Gesetze der Muskelermüdung.* Monatsber. d. königl. Akad. d. Wiss. zu Berlin, Gesamtsitz. am 11 August, 1870, pp. 629-640.

(2) C. G. Santesson, *Versuche über die Nervenendwirkung methylirter Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin-, und Thallinverbindungen.* Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm., XXXV, pag. 23 (1895).

Nella curva della fig. 1, il tratto *c d* corrisponde al 4° periodo del Novi. Lo si osserva anche nella fig. 2, ma è meno cospicuo.

Generalmente, molto accentuata nelle prime curve di fatica neuromuscolare è la « contrattura iniziale » del muscolo, che spesso si risolve, come nella fig. 2, col terminare del tratto *b c* della curva, rivela una grande eccitabilità del preparato, e non è da confondersi con la « contrattura terminale » (ved. appresso).

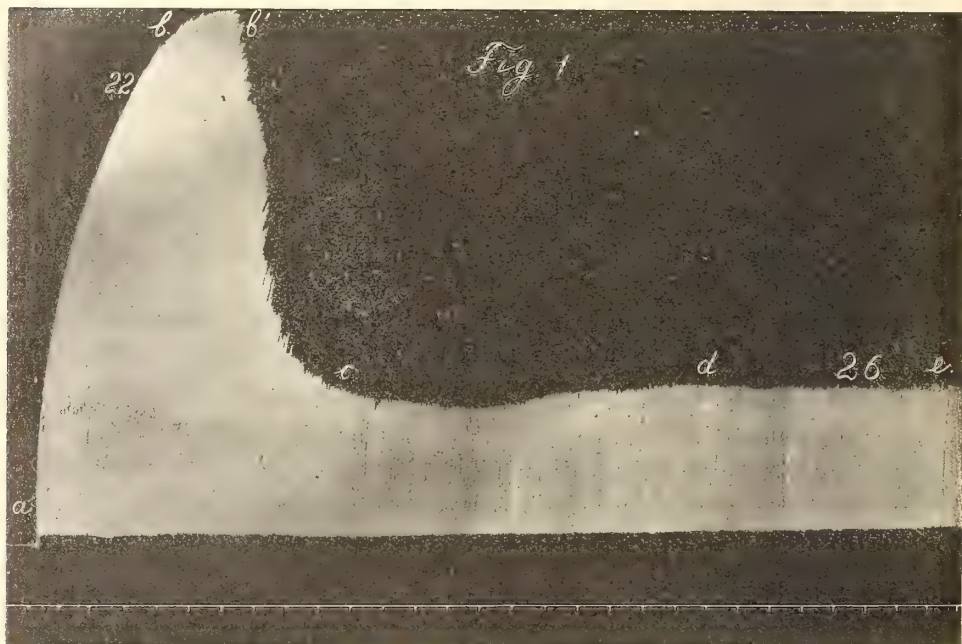



Fig. 1. — 10 luglio 1914. Prep. fren.-diafr. sinistro di cane. Stimolaz. ritmica del nervo: 2 accum. Edison, $DR = 130$ mm.; frequenza: 22-26 stim. al minuto. Temper.: 30° C. Tempo: 1'. Peso: gr. 5. (Lunghissima sopravvivenza del preparato).

Il fenomeno della scala non si presenta, o è appena discernibile, nella *prima* curva di fatica, quando si stimola il nervo; e se nella curva della fig. 1 è cospicuo, ciò dipende dal fatto che quella curva non fu la *prima* ottenuta dal preparato, che ne aveva già eseguite altre avanti, separate da lunghi intervalli di riposo. La abituale mancanza della « scala » nella *prima* curva di fatica delle giunzioni neuro-muscolari credo che si possa spiegare ammettendo che, data la grande eccitabilità del preparato, una specie di *fenomeno delle « contrazioni iniziali »* [1] mascheri il progressivo aumento in altezza delle prime contrazioni.

[1] K. Schönlein, *Zur Frage nach der Natur der Aufangszuckung*. Arch. f. (Anat. u.) Physiol. (1882), pag. 357.

Infatti, come l'eccitabilità del preparato diminuisce, il fenomeno della scala si presenta, mentre sparisce la contrattura iniziale

2. *Curve ondulate.* — Più di una volta mi è occorso di osservare, sul più lungo tratto della curva di fatica ottenuta mediante stimolazione del

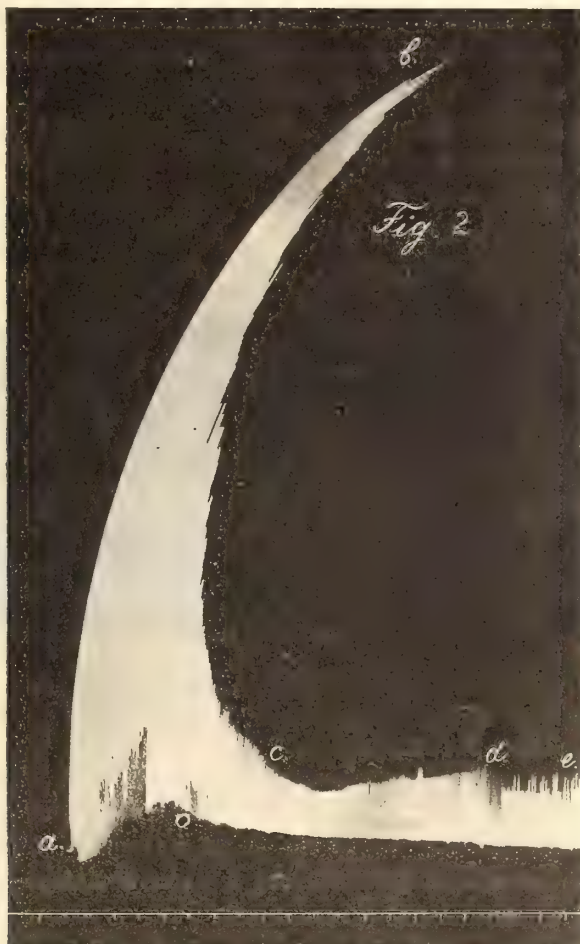



Fig. 2. — 5 febbraio 1914. Prepar. fren.-diafr. di cane. Stimolaz. ritmica del nervo: 1 accum., $DR = 200$ mm.; frequenza degli stimoli: 80 al minuto. Temper.: 34° C. Tempo: 1'. Peso: gr. 6.

nervo (tratto corrispondente al 5° periodo del Novi, o alla seconda fase di fatica della Ioteyko), cospicue ondulazioni, determinate da gruppi, periodicamente succedentisi, di contrazioni più basse e più alte. Però non sempre l'aumento e la diminuzione dell'altezza delle contrazioni sono graduali.

Talora, il culmine di ciascuna ondulazione vien raggiunto mediante gruppi minori di contrazioni, disposti a gradini. Per lo più, ai gruppi di con-

trazioni più alte, che determinano l'aspetto ondulato della « curva apicale di fatica », corrispondono altrettante elevazioni del tono, per cui anche la « curva basale » apparisce (ma meno nettamente) ondulata.

Nel caso, cui si riferisce il tracciato della fig. 3, la sopravvivenza del preparato frenico-diaframmatico — tenuto alla temperatura relativamente bassa di circa 30° C. e stimolato con la frequenza, di certo non grande, di circa 34 scosse al secondo — fu lunghissima, e il fenomeno descritto si manifestò solo qualche ora dopo l'inizio dell'esperimento.

Io credo che il fenomeno possa spiegarsi, ammettendo una variazione periodica della eccitabilità o della conduttività delle giunzioni neuro-muscolari, analoga a quella che è stata osservata per es. dal Fano nella midolla spinale per quanto riguarda la propagazione degli eccitamenti riflessi; e ciò costituisce un altro sostegno alla ipotesi, da me formulata, della molte-

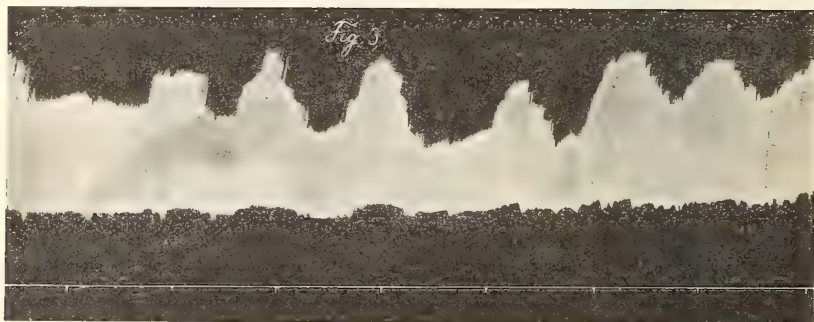



Fig. 3. — 7 gennaio 1914. Preparato fren.-diafr. destro di cagnetta giovane. Stimolazione ritmica del nervo: 1 accum., $DR = 150$ mm. Temp.: 30° C. Tempo: 5′. Frequenza degli stimoli: 34 al sec. (Riduz. fotografica).

plice analogia esistente fra le giunzioni neuro-muscolari e i centri nervosi. Certo è che, in condizioni ordinarie, nè i nervi nè i muscoli presentano oscillazioni periodiche della loro eccitabilità.

Che si tratti di oscillazioni automatiche della eccitabilità (o conduttività), è dimostrato, per me, dal fatto che in un altro esperimento, comparse nella curva di fatica ondulazioni analoghe a quelle sopra descritte, gli stimoli (sempre della stessa intensità e frequenza) si dimostrarono efficaci nel provocare piccole contrazioni solo durante le elevazioni della curva (corrispondenti a periodiche elevazioni del tono e della eccitabilità), mentre erano del tutto inefficaci durante gl'intervalli. Particolarmente interessante mi parve in questo caso la coincidenza dell'aumento periodico del tono e della eccitabilità per gli stimoli ritmici. Tuttavia verso la fine della curva, i gruppi periodici delle contrazioni erano accompagnati da elevazioni appena percettibili del tono.

Secondo la Ioteyko (loc. cit., pag. 95), il Funke avrebbe già osservato un fenomeno simile a quello ora descritto; ma il lavoro del Funke [1] non contiene curve di fatica, nè nel testo vi si accenna affatto. Piuttosto nella figura annessa a un lavoro di Rossbach e Harteneck [2], riproducente una curva di fatica ottenuta mediante stimolazione ritmica del nervo da muscoli di gatto, si veggono ondulazioni regolari; ma sono così piccole (ciascuna di esse comprende solo tre o quattro contrazioni), che probabilmente non hanno nulla di comune col fenomeno da me descritto.

Meccanica. — *Sui metodi d'approssimazione nel calcolo di vene fluenti con moto permanente.* Nota dell'ing. Mario Baroni, presentata dal Socio G. Colombo.

Il prof. Umberto Cisotti, in una sua recente Nota nei Rendiconti di questa R. Accademia dei Lincei (vol. XXIII, serie 5ª, 2° sem., fasc. 8°. Roma, ottobre 1914) *Sull'efflusso di un liquido pesante da un orificio circolare*, espone un metodo approssimato per la ricerca del profilo di una vena fluida (viscosità nulla; moto permanente; volume specifico costante), effluente da un orificio circolare, contenuto in un piano orizzontale.

Il liquido è soltanto sollecitato dal proprio peso: il senso del moto è dall'alto al basso.

La vena fluida ha un asse di simmetria verticale OZ; l'origine O è il centro dell'orificio circolare; il senso positivo dell'asse OZ è pure dall'alto al basso; R è il raggio dell'orificio; c è la velocità media nel piano dell'orificio; g l'accelerazione di gravità; r il raggio della sezione di ordinata z.

L'equazione del profilo della vena (quando nelle funzioni: ψ, funzione di Stokes; φ, funzione potenziale, si trascurino le derivate d'ordine superiore al primo) risulta, dall'autore, essere:

$$z = \frac{c^2}{2g}\left(\frac{R^4}{r^4} - 1\right).$$

L'ipotesi della velocità costante, e, perciò, eguale alla media (ossia a $\sqrt{c^2 + 2gz}$), in tutti i punti di una sezione orizzontale della vena, condurrebbe ad una equazione del profilo, identica a quella determinata dal

[1] O. Funke, *Ueber den Einfluss der Ermüdung auf den zeitlichen Verlauf der Muskelthätigkeit.* Pflüger's Arch. VIII, pp. 213-252 (1874).

[2] J. Rossbach und K. Harteneck, *Muskelversuche an Varmblütern.* II. *Ermüdung und Erholung des lebenden Warmblütermuskels.* Pflüger's Arch. XV, pag. 1 (1877).

prof. Cisotti. Infatti, detti c_1 la velocità media ed r il raggio in una sezione $z > 0$ si ha:

$$\begin{cases} \pi c R^2 = \pi c_1 r^2 \\ c^2 + 2gz = c_1^2 ; \end{cases}$$

ed eliminando c_1,

$$z = \frac{c^2}{2g}\left(\frac{R^4}{r^4} - 1\right).$$

Dunque il metodo di approssimazione, esposto dal prof. Cisotti, coincide coll'ipotesi della velocità costante nei punti di una stessa sezione piana, praticamente e comunemente accettata nello studio di vene fluenti in macchine idrauliche, od in turbo-ventilatori, quando sia consentito di ritenere il volume specifico costante, e nulla la viscosità.

Ma la ricerca del prof. Cisotti raggiunge un nuovo risultato, di notevole importanza, quando determina i limiti di velocità, oltre i quali l'ipotesi può essere consentita: e trova che l'approssimazione, alla quale è ricorso, può essere valida tutte le volte in cui il rapporto $\frac{2gR}{c^2}$ è una quantità di 1° ordine, cioè quando la velocità media del getto all'orificio è abbastanza grande rispetto alla velocità di caduta libera di un grave (nel vuoto), da una altezza R.

Lo scopo di questa Nota è di dimostrare che a molte altre forme di moto la medesima norma può essere estesa.

1°. Si consideri anzitutto il caso dell'efflusso ascendente di un liquido pesante da un orificio circolare, in uno spazio ove la pressione è costante: il moto abbia un asse di simmetria (OZ) verticale.

Faccio uso delle notazioni, come dalla citata Nota del prof. Cisotti. L'asse positivo delle z sia ancora nel verso dall'alto al basso: r, θ, z, siano le coordinate semipolari di un punto generico; u, v, le componenti radiale ed assiale della velocità, giacente per ipotesi nel piano meridiano; $\frac{da_0}{dz}$ la legge di variazione delle velocità sull'asse di simmetria.

Poichè la sola differenza dal caso trattato dal prof. Cisotti sta nel segno di z, e di c (velocità media all'orificio), che ora sono negativi, la equazione del profilo della vena è identica a quella ottenuta dal Cisotti, quando si trascurino le derivate di a_0, d'ordine superiore al primo, nelle espressioni di ψ e di φ.

Ma, per il diverso segno di z, non può essere identica la ricerca dei limiti entro i quali l'approssimazione può essere consentita.

Nel caso di $z < 0$ si svolge nel seguente modo: È

$$\psi = \frac{1}{2} r^2 \frac{da_0}{dz} + \psi_1 ,$$

dove ψ_1 è il termine trascurato, per la citata approssimazione. Esso è definito dalla eguaglianza

$$\psi_1 = \sum_{2}^{\infty} {}_n \frac{(-1)^{n-1} r^{2n}}{[2 \cdot 4 \ldots (2n)]^2 \, 2n} \frac{d^{2n-1} a_0}{dz^{2n-1}} ,$$

che nel nostro caso, $\left[\left(\frac{da_0}{dz}\right)^2 = 2gz + c^2\right]$, diventa

$$\psi_1 = 4c \left(\frac{c^2}{2g}\right)^2 \sum_{2}^{\infty} {}_n \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (4n-7)}{2^{2n} [2 \cdot 4 \ldots (2n)]^2 \, 2n} \left(\frac{2gr}{c^2}\right)^{2n} \left(1 + \frac{2gz}{c^2}\right)^{-\frac{4n-5}{2}} ;$$

e, posto $c_1 =$ velocità media nella sezione (z , r)

$$c_1^2 = 2gz + c^2 ,$$

si ha

$$\psi_1 = 4c_1 r^2 \left(\frac{c_1^2}{2gr}\right)^2 \sum_{2}^{\infty} {}_n \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (4n-7)}{[2 \cdot 4 \ldots (2n)]^2 \, 2n} \frac{1}{2^{2n}} \left(\frac{2gr}{c_1^2}\right)^{2n} ,$$

e, tenuto conto che

$$0 < \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (4n-7)}{[2 \cdot 4 \ldots (2n)]^2 \, 2n} < 1 \quad \text{per} \quad n \leq 2$$

$$\sum_{2}^{\infty} {}_n \frac{1}{2^{2n}} = \frac{1}{12}$$

$$\sum_{2}^{\infty} {}_n \left(\frac{2gr}{c_1^2}\right)^{2n} = \left(\frac{2gr}{c_1^2}\right)^2 \frac{1}{\left(\frac{c_1^2}{2gr}\right)^2 - 1} \quad \text{per} \quad \frac{c_1^2}{2gr} > 1 ,$$

si ha, in valore assoluto,

$$\psi_1 < 4c_1 r^2 \frac{1}{12} \frac{1}{\left(\frac{c_1^2}{2gr}\right)^2 - 1} < \frac{4c_1 r^2}{12} \left(\frac{2gr}{c_1^2}\right)^2 .$$

Dunque, l'approssimazione, alla quale è ricorso il prof. Cisotti, e che consiste nel ritenere nullo ψ_1, può ritenersi valida anche per l'efflusso ascendente, fintanto che sia $\frac{2gr}{c_1^2}$ quantità di 1° ordine, ossia *nel campo*

compreso fra l'orificio di efflusso, e la più elevata sezione orizzontale, nella quale la velocità media sia ancora abbastanza grande, rispetto alla caduta libera di un grave (nel vuoto) da una altezza eguale al raggio della sezione.

2°. Essendo così dimostrato che la norma determinata dal Cisotti può essere applicata, qualunque sia il segno del termine $2gz$ (positivo nel moto discendente, negativo nel moto di ascesa), potrà anche essere senz'altro estesa a tutti quei moti, risultanti da efflussi di fluidi a volume specifico costante, ove la direzione delle forze che sollecitano, sia quella dell'asse di simmetria, e la loro natura sia definita dalla relazione

$$u^2 + v^2 = Az + \text{cost},$$

nella quale A è una costante, non importa se maggiore o minore dello zero.

Infatti, se si sostituisce la costante $2g$ colla costante A, la dimostrazione esposta vale ancora, ottenendo la condizione

$$\frac{Ar}{c_1^2} = \text{quantità di } 1^\circ \text{ ordine.}$$

Nell'efflusso di gas, la variazione totale di pressione è talora così piccola che è ammesso di ritenere costante il volume specifico, e, d'altra parte, nullo l'effetto del peso. La legge dell'efflusso, è, in queste condizioni,

$$u^2 + v^2 = 2gv_0(p_1 - p_2) + \text{cost}$$

$v_0 =$ volume specifico

p_1, e, $p_2 =$ pressione iniziale, e pressione finale.

Se la variazione $p_1 - p_2$ varia linearmente collo z, quella legge rientra nella forma

$$u^2 + v^2 = Az + \text{Cost}.$$

Si potrà, perciò, determinare il profilo della vena, e quindi dell'effusore che la deve contenere, colla condizione della variazione lineare di pressione; e, coll'ipotesi semplice della velocità costante in ogni sezione piana normale all'asse di simmetria, solo per tutta quella parte di vena, in cui sia soddisfatta la condizione

$$\frac{Ar}{c_1^2} = \text{quantità di } 1^\circ \text{ ordine.}$$

3°. Se la vena effluente, sempre simmetrica rispetto ad un asse Oz, di direzione qualsiasi, può essere idealmente divisa con piani normali all'asse Oz, in strati o campi successivi e contigui, ed in ciascuno di questi la funzione

$(u^2 + v^2)$ possa definirsi lineare rispetto a z $(Az + \text{cost.})$, con legge diversa da strato a strato, ma non discontinua, l'approssimazione del Cisotti sarà valida per una serie di campi successivi, se, in ciascuno di essi, la condizione

$$\frac{Ar}{c_1^2} = \text{quantità di } 1^\circ \text{ ordine}$$

risulti soddisfatta.

Se ora si conviene che l'estensione Δz di ciascun campo diventi sempre più piccola, e si vada al limite per Δz tendente allo zero, ed il numero dei campi all'infinito, si potra concludere:

quando la legge del moto è

$$u^2 + v^2 = f(z) + \text{cost},$$

l'approssimazione del Cisotti è valida per tutta quella parte della vena nella quale sia soddisfatta la condizione

$$\frac{r\,f'(z)}{c_1^2} = \text{quantità di } 1^\circ \text{ ordine.}$$

La condizione dimostrata dal prof. Cisotti, per l'efflusso di un liquido pesante da un orificio circolare, è dunque un caso particolare, di una legge più generale, la quale può essere così enunciata:

quando, in vene fluenti, le forze che sollecitano il fluido siano parallele all'asse della vena, ed uniformi nel piano di una sezione normale all'asse, e si possa ritenere costante il volume specifico,

è consentito supporre uniforme la velocità nei punti di una medesima sezione piana normale all'asse, quando detta velocità media in questa sezione sia abbastanza grande, rispetto alla velocità che, per l'effetto delle medesime forze partendo dalla quiete, e, da quella sezione, acquisterebbe, su uno spazio eguale al raggio della sezione.

Nello studio delle vene fluenti, nelle macchine idrauliche, il calcolo, generalmente, ammette l'ipotesi della velocità uniforme in una sezione. Quanto ho esposto in questa Nota, dimostra che l'approssimazione ottenuta con quella ipotesi non è valida: quando rispetto al valore della velocità media di una sezione, non sia trascurabile, la corrispondente variazione di velocità sull'asse della vena in uno spazio eguale alla massima dimensione della sezione.

Meccanica. — *Sopra l'equilibrio astatico e sull'equivalenza di due sistemi astatici.* Nota di Matteo Bottasso, presentata dal Corrisp. R. Marcolongo.

Möbius, nel suo *Lehrbuch der Statik* (1), studiando le rette che ha chiamato assi di equilibrio, dimostra che se un corpo soggetto ad un sistema astatico di forze (2), ha due assi d'equilibrio, non paralleli, risulta pure tale ogni altro asse appartenente alla giacitura individuata dai due primi. Onde, se nel corpo esistono tre assi d'equilibrio non paralleli ad uno stesso piano, ogni retta è allora un'asse d'equilibrio. Di qui deduce che: *se un corpo rigido, soggetto ad un sistema astatico di forze, è in equilibrio in quattro diverse posizioni, esso risulta in generale in equilibrio in ogni altra posizione*, cioè sussiste allora l'*equilibrio astatico*.

Darboux (3), avendo dimostrato che se un corpo rigido, soggetto ad un sistema astatico di forze, è in equilibrio in una sua posizione determinata, esso è pure in equilibrio in altre tre (almeno) posizioni distinte dalla prima, ne indusse, a ragione, l'*inesattezza del teorema di Möbius*, ora ricordato (4).

Partendo però dalle condizioni di equilibrio astatico, da me espresse sotto forma assoluta in un volumetto in corso di stampa (5), si può dare

(1) Leipzig 1837, § 134; oppure *Gesammelte Werke*, III Bd., Leipzig 1886, pag. 198.

(2) Tale, cioè, che i vettori delle forze applicate ai singoli punti del corpo non variano quando il corpo subisce uno spostamento arbitrario, del quale basta tener conto della sola rotazione, astraendo dalle traslazioni. In altro modo si può supporre che il corpo rimanga fisso e che i vettori delle singole forze subiscano la stessa rotazione, cioè che le forze ruotino intorno ai loro punti d'applicazione in modo da conservar sempre fra esse gli stessi angoli. Per le citazioni bibliografiche sull'astatica, si veda l'« Astatique » (di prossima pubblicazione) sottoindicata; ovvero A. Del Re, *L'astatica e le sue rappresentazioni prospettiche*, Rend. R. Accad. di Napoli (3a), XII (1906): ed anche F. de Vasconcellos, *Sur la rotation des forces autour de leurs points d'application*, etc., Ann. da Acad. Polyt. do Porto, VII (1912).

(3) G. Darboux, *Mémoire sur l'équilibre astatique et sur l'effet que peuvent produire des forces de grandeurs et de directions constantes* etc. Mém. della Société des sciences phys. et nat. de Bordeaux (2a), II (1878), pp. 2 e 20.

(4) Partendo da una data posizione (attuale) del corpo, gli assi delle quattro rotazioni che permettono di passare alle dette quattro posizioni d'equilibrio (statico) sono gli *assi statici* studiati dallo Siacci nella sua importante Memoria: *Le quaterne statiche nei sistemi di forma invariabile*, Mem. d. Soc. it. delle scienze (dei XL) (3), IV, 1882.

(5) M. Bottasso, *Analyse vectorielle générale*, t. IV, *Astatique*, Mattei e C., Pavia 1915. Nel seguito indicherò, per brevità, questo volume con *Astat.*, oppure con *A. V. t. IV*, richiamando del pari i precedenti volumi della stessa Collezione con *A. V.* seguìto dal numero del volume stesso.

al teorema di Möbius, come mostrerò in questa Nota, un enunciato *preciso* e *più espressivo*, in quanto basta considerare tre posizioni di equilibrio. Precisamente si ha:

Se un corpo rigido, a cui sia applicato un sistema astatico di forze, è in equilibrio (*statico*) *in tre posizioni distinte, e tali che gli assi delle tre rotazioni, le quali permettono di passare dall'una all'altra delle tre posizioni indicate, non siano paralleli ad uno stesso piano, e le ampiezze delle stesse rotazioni non siano eguali a dei multipli di mezzo giro, il corpo sarà in equilibrio* (*statico*) *in ogni altra posizione: cioè si avrà allora l'equilibrio astatico.*

Di qui si potrà pure dedurre, in particolare, un'analoga condizione per l'equivalenza (astatica) di due diversi sistemi astatici di forze applicati ad uno stesso corpo rigido. Si avrà, così, che *se due tali sistemi sono staticamente equivalenti in tre differenti posizioni del corpo, essi saranno astaticamente equivalenti* (*cioè equivalenti staticamente in ogni altra posizione del corpo*), *purchè le rotazioni, che permettono di passare dall'una all'altra delle tre posizioni indicate, non siano di mezzo giro e non abbiano i loro assi paralleli ad uno stesso piano.*

Una siffatta condizione d'equivalenza astatica, dedotta dall'equivalenza in tre diverse posizioni, era stata enunciata dal Da Silva [1] per due sistemi astatici, in ognuno dei quali la somma *dei vettori* delle forze fosse nulla (systemas de binarios gyrantes) e senza però dire esplicitamente a quali restrizioni dovessero soddisfare le dette tre posizioni.

Equilibrio astatico.

1. Supponiamo, dunque, che ogni punto P_i d'un corpo rigido sia sollecitato, in ogni posizione del corpo, da una forza di vettore $\mathbf{f}_i$ (che per alcuni punti del corpo può essere nullo), e questo vettore rimanga invariabile allo spostarsi del corpo. Un siffatto sistema deve quindi riguardarsi come insieme delle coppie $(P_i, \mathbf{f}_i)$, e si ha una sua *configurazione* quando si considera una data posizione del corpo e dei vettori delle forze.

Nello studio di questo sistema ha importanza fondamentale la considerazione dell'omografia vettoriale

$$\sigma_A = \Sigma_i \, \mathrm{H}(P_i - A \, , \mathbf{f}_i) \, , \tag{1}$$

funzione, oltrechè della configurazione considerata del sistema $(P_i, \mathbf{f}_i)$, anche del punto A (*origine* dell'omografia σ_A).

[1] D. A. Da Silva, *Memoria sobre a rotação das forças em torno dos pontos d'applicação,* Mem. da Acad. real das sciencias de Lisboa (2ª), tomo III, parte I (1851), pag. 217, n. 188.

Partendo da ciò, ho dimostrato (*Astat.*, pag. 10) che, *affinchè un dato sistema* $(P_i, \mathbf{f}_i)$ *sia in equilibrio astatico, è necessario e sufficiente che siano identicamente nulle*:

1°) *la somma dei vettori delle forze applicate ai punti del corpo, cioè il vettore*

$$\Sigma_i \mathbf{f}_i = \mathbf{f},$$

che ho chiamato « il vettore del sistema astatico »;

2°) *l'omografia* σ_A *relativa ad un punto qualsiasi* A, *invariabilmente legato al corpo*; cioè, *perchè sussista l'equilibrio astatico, occorre e basta che si abbia:*

$$\mathbf{f} = 0 \quad , \quad \sigma_A = 0, \tag{2}$$

essendo A *un punto arbitrariamente fissato.*

2. Ciò premesso, ammettiamo che in una data configurazione il sistema $(P_i, \mathbf{f}_i)$ sia staticamente in equilibrio, cioè che la formazione di 2ª specie di Grassmann-Peano,

$$s = \Sigma_i P_i \mathbf{f}_i,$$

o *forza motrice* del sistema statico di forze [e rappresentante in modo completo il *wrench* di R. S. Ball (¹)], sia identicamente nulla.

Tale forza motrice può facilmente mettersi sotto la forma (*Astat.*, pag. 7 [8])

$$s = A\mathbf{f} + |\mathrm{V}\sigma_A,$$

cioè s è la somma del bipunto $A\mathbf{f}$ con l'indice (di Grassmann) del vettore, $\mathrm{V}\sigma_A$, dell'omografia del sistema relativa al punto A stesso; e perchè sia nulla (²) occorre e basta che sia nullo il suo vettore $\mathbf{f}$ ed il bivettore $|\mathrm{V}\sigma_A$, ossia, dev'essere:

$$\mathbf{f} = 0 \quad , \quad \mathrm{V}\sigma_A = 0. \tag{3}$$

Così la prima delle condizioni (2) è verificata (nella configurazione data, e quindi in ogni altra configurazione del sistema); ed inoltre si ha che, nella configurazione considerata, l'omografia σ_A è una dilatazione (*A. V.*, I, pag. 25 [1]).

3. Supponiamo, ora, che l'equilibrio statico del sistema di forze sussista pure dopo che, partendo dalla precedente configurazione d'equilibrio, si siano assoggettati i vettori delle forze ad una rotazione ϱ (od isomeria ad inva-

(¹) R. S. Ball, *A treatise on the theory of screws*, 2d edit., Cambridge, 1900.

(²) Ved., per es., C. Burali-Forti, *Corso di geometria analitico-proiettiva per gli allievi della R. Accademia militare*, G. B. Petrini, Torino 1912, pag. 2.

riante terzo positivo: *A. V.*, I, pag. 50), d'ampiezza θ, ed asse il vettore unitario $\mathbf{u}$, espressa quindi da

(4) $$\varrho = \varrho(\theta, \mathbf{u}) = \cos\theta + (1 - \cos\theta)\,H(\mathbf{u}, \mathbf{u}) + \operatorname{sen}\theta\,\mathbf{u}\wedge,$$

la quale, com'è ovvio (*Astat.*, pag. 7 [12]), trasforma l'omografia (1), relativa al punto A, nella nuova omografia $\sigma'_A = \varrho\sigma_A$. E poichè, per il n. 2, il vettore di questa omografia deve ancora essere nullo, dovrà essere, per le (3) e (4) (*A. V.*, I, pag. 43 [2]; pag. 25 [3]; pag. 28 [3]; pag. 42 [2]),

(5) $$2V(\varrho\sigma_A) = (1 - \cos\theta)\,(\sigma_A\mathbf{u})\wedge\mathbf{u} + \operatorname{sen}\theta\,C\sigma_A\mathbf{u} = 0.$$

Se indichiamo con $h\mathbf{u}$, essendo h un numero reale, la componente del vettore $\sigma_A\mathbf{u}$ secondo l'asse della rotazione ϱ, e con $k\mathbf{v}$, essendo k un numero reale e $\mathbf{v}$ un vettore unitario perpendicolare ad $\mathbf{u}$, la componente normale ad $\mathbf{u}$ dello stesso vettore $\sigma_A\mathbf{u}$, si ha (*A. V.*, I, pag. 23 [5]):

$$\sigma_A\mathbf{u} = h\mathbf{u} + k\mathbf{v}\ ,\ (\sigma_A\mathbf{u})\wedge\mathbf{u} = k\mathbf{v}\wedge\mathbf{u}\quad,\quad C\sigma_A\mathbf{u} = (I_1\sigma_A - h)\,\mathbf{u} - k\mathbf{v},$$

e l'equazione (5) diventa:

(5′) $$k(1 - \cos\theta)\,\mathbf{v}\wedge\mathbf{u} + \operatorname{sen}\theta\,[(I_1\sigma_A - h)\,\mathbf{u} - k\mathbf{v}] = 0.$$

Poichè $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{v}\wedge\mathbf{u}$ formano una terna unitario-ortogonale (sinistrorsa) di vettori, affinchè l'equazione (5′) sia verificata occorre e basta che siano soddisfatte le relazioni:

(5″) $$k(1 - \cos\theta) = 0\quad,\quad k\operatorname{sen}\theta = 0\quad,\quad \operatorname{sen}\theta(I_1\sigma_A - h) = 0.$$

Le prime due relazioni (come si vede subito, quadrando e sommando) sono solamente verificate per $k = 0$, oppure per θ eguale ad un numero intero di 2π, cioè di giri; e poichè nell'ultima ipotesi la seconda configurazione d'equilibrio coinciderebbe con la prima, mentre, per dato, le due configurazioni sono distinte, dovrà essere necessariamente $k = 0$, e quindi $\sigma_A\mathbf{u} = h\mathbf{u}$. Similmente, perchè sia verificata l'ultima delle (5″) occorre che $I_1\sigma_A = h$, poichè è $\sin\theta \neq 0$, avendo escluso, nella condizione d'equilibrio astatico da dimostrare, che θ sia un multiplo di π, cioè di semi-giri.

Ne deduciamo così:

$$C\sigma_A\mathbf{u} = I_1\sigma_A\,.\,\mathbf{u} - \sigma_A\mathbf{u} = 0,$$

cioè che $\mathbf{u}$ è parallelo ad una direzione nulla (*A. V.*, I, pag. 12) dell'omografia $C\sigma_A$.

4. Facciamo ancora l'ipotesi che l'equilibrio statico del sistema di forze sussista in una terza configurazione, ottenuta applicando ai vettori delle forze, a partire dalla prima configurazione, una rotazione $\varrho_1 = \varrho_1(\theta_1, \mathbf{u}_1)$ di ampiezza θ_1, non multipla di un semi-giro, e di asse il vettore unitario $\mathbf{u}_1$, non parallelo ad $\mathbf{u}$.

Procedendo come nel n. 3, si concluderà che anche la direzione del vettore $\mathbf{u}_1$ dev'essere nulla per $C\sigma_A$; ed essendo distinte tali due direzioni nulle, l'omografia $C\sigma_A$ risulta doppiamente singolare (*A. V.*, I, pag. 12), e perciò è una diade. Poichè, d'altra parte (*A. V.*, I, pag. 23 [5]), $C\sigma_A$ al pari di σ_A (n. 2), è una dilatazione, potrà scriversi:

$$C\sigma_A = 2p\mathrm{H}(\mathbf{v}\,,\mathbf{v})\,,$$

essendo p un numero reale, e $\mathbf{v}$ un vettore unitario normale ad $\mathbf{u}$ ed $\mathbf{u}_1$; se ne trae $I_1(C\sigma_A) = 2p = 2I_1\sigma_A$, e quindi:

$$\sigma_A = p - 2p\mathrm{H}(\mathbf{v}\,,\mathbf{v})\,. \tag{6}$$

5. Consideriamo infine la rotazione $\varrho_0(\theta_0\,,\mathbf{u}_0)$, che è necessario applicare ai vettori delle forze a partire dalla seconda configurazione, per ottenere la terza delle configurazioni di equilibrio dianzi esaminate. È ovviamente $\varrho_0 = \varrho_1\varrho^{-1}$, od anche (*A. V.*, I, pag. 48 [3]) $\varrho_0 = \varrho_1 K\varrho$; ed il vettore (asse) $\mathbf{u}_0$, e l'ampiezza θ_0 di questa rotazione possono ad esempio ottenersi con una nota costruzione geometrica, molto semplice, partendo dai vettori $\mathbf{u}\,,\mathbf{u}_1$, e dalle ampiezze $\theta\,,\theta_1$ che supporremo — com'è lecito — positive e minori di 2π, cioè d'un giro.

Precisamente [1], sulla sfera di raggio unitario e centro il punto arbitrario O, il triangolo sferico di vertici:

$$U = O - \mathbf{u}\quad,\quad U_1 = O + \mathbf{u}_1\,,\quad U_0 = O - \mathbf{u}_0\,,$$

tale che $\mathbf{u}\wedge\mathbf{u}_1\times\mathbf{u}_0 < 0$, ha i suoi angoli in U, U_1 ed U_0 rispettivamente eguali ad $\frac{1}{2}\theta\,,\frac{1}{2}\theta_1$ ed $\frac{1}{2}\theta_0$. Nel nostro caso tale triangolo non può avere due lati retti, poichè, in caso contrario, sarebbe pure rettangolo, contrariamente all'ipotesi fatta sulle ampiezze delle tre rotazioni; quindi, dei due lati U_1U_0, U_0U, almeno uno, per es. l'ultimo, non è retto.

Ciò premesso, considerando l'omografia [n. 3 e (6)]

$$\sigma'_A = \varrho\sigma_A = p\varrho - 2p\mathrm{H}(\mathbf{v}\,,\varrho\mathbf{v}) \tag{7}$$

del sistema nella seconda configurazione e relativa al punto A dopo quanto si è detto nel n. 3, poichè $\sigma''_A = \varrho_0\sigma'_A$ è l'omografia del sistema nella terza configurazione d'equilibrio, si avrà $C\sigma'_A\mathbf{u}_0 = 0$; ed essendo, per le (4) e (7) (*A. V.*, I, pag. 28 [2]), e poichè $\mathbf{v}$ è normale ad $\mathbf{u}$,

$$I_1\sigma'_A = pI_1\varrho - 2p\mathbf{v}\times\varrho\mathbf{v} = p(1 + 2\cos\theta) - 2p\cos\theta = p\,,$$

[1] Cfr., per es., C. Burali-Forti, *Isomerie vettoriali e moti geometrici*, Memorie della R. Accad. delle scienze di Torino (2°), vol. XLV (1914-15), § III, n. 11, ove si troverà anche l'espressione del vettore $\mathbf{u}_0$ e dell'angolo θ_0 della rotazione prodotto di ϱ^{-1} per ϱ_1.

dovrà essere:

$$p\mathbf{u}_0 - p\varrho\mathbf{u}_0 + 2p\mathbf{v} \times \mathbf{u}_0 \,.\, \varrho\mathbf{v} = 0\,. \tag{8}$$

Ora si osservi che il vettore $\varrho\mathbf{u}_0$ è simmetrico di $\mathbf{u}_0 = U_0 - O$, rispetto al piano OUU_1, epperò (sulla sfera unitaria di centro O) il meridiano passante per i punti U_0 ed $U'_0 = O + \varrho\mathbf{u}_0$ è normale al meridiano UU_1, e passa quindi per il punto $V = O + \mathbf{v}$, che sulla sfera considerata è uno dei poli del meridiano UU_1 (poichè $\mathbf{v}$ è normale ad $\mathbf{u}$ ed $\mathbf{u}_1$). Perciò il punto $V' = O + \varrho\mathbf{v}$ (ottenuto facendo rotare, sulla detta sfera, il punto V intorno al polo U dell'angolo θ, non nullo e minore di 2π), non essendo l'arco UU_0 eguale ad un quadrante, non potrà appartenere al meridiano di U_0 ed U'_0: cioè i tre vettori $\mathbf{u}_0$, $\varrho\mathbf{u}_0$, $\varrho\mathbf{v}$ non sono complanari. Quindi, affinchè sia verificata la (8), occorre sia $p = 0$: cioè, per la (6), $\sigma_A = 0$; e così risulta verificata anche la seconda delle condizioni (2), ed il nostro sistema è effettivamente in equilibrio astatico. c. d. d.

EQUIVALENZA ASTATICA.

6. La condizione enunciata per l'equivalenza astatica di due sistemi $(P_i, \mathbf{f}_i)$, $(P_i, \mathbf{f}'_i)$; applicati ad uno stesso corpo rigido, si può dimostrare con un procedimento affatto analogo a quello ora esposto per l'equilibrio astatico, partendo dalle condizioni necessarie e sufficienti per tale equivalenza, che si riassumono (*Astat.*, pag. 9, n. 14) nell'eguaglianza dei due vettori e delle due omografie (relative ad uno stesso punto) dei sistemi considerati.

Del resto, perchè sussista l'equivalenza astatica dei due sistemi dati, occorre e basta che il sistema, ottenuto applicando ad ogni punto P_i del corpo la forza di vettore $\mathbf{f}_i - \mathbf{f}'_i$, sia in equilibrio astatico. Di qui segue che la data condizione d'equivalenza può riguardarsi come corollario di quella, da noi dimostrata, per l'equilibrio astatico.

Meccanica. — *Nuovi tipi di onde periodiche permanenti e rotazionali.* Nota I di UMBERTO CISOTTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

1. Si consideri un canale scoverto, a fondo orizzontale e a sponde verticali, in regime permanente. Il moto della corrente abbia luogo per piani verticali paralleli tra loro ed alle sponde, essendo i caratteri del movimento identici per tutti i punti situati sopra una stessa perpendicolare alle sponde. Si è così condotti a considerare i caratteri del moto in una generica sezione verticale del canale, parallela alle sponde.

Si assuma, in questa sezione piana, una coppia di assi O, xy, coll'asse delle ascisse coincidente col fondo e diretto nel senso generale della corrente; l'asse delle ordinate sia verticale ascendente.

Il moto avviene nella parte indefinita di piano — identica, dal punto di vista dell'*analysis situs*, ad una striscia compresa tra due rette parallele — compresa tra il fondo del canale $y = 0$ e un pelo libero λ, di forma *a priori* incognita.

Sieno, al solito: u e v le componenti della velocità, p il valore assoluto della pressione specifica, g l'accelerazione di gravità.

Assumiamo $= 1$ la densità costante del liquido.

Se si pone

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad , \quad v = -\frac{\partial \psi}{\partial x} , \tag{1}$$

dove $\psi(x, y)$ — funzione di corrente di Stokes — è integrale della equazione

$$\Delta_2 \psi = \dot{F}(\psi) , \tag{2}$$

con F funzione arbitraria di ψ e $\dot{F} = \frac{dF}{d\psi}$, è noto che le (1) permettono di riassumere le tre equazioni idrodinamiche di Eulero nell'unica seguente [1]:

$$p = F(\psi) - gy - \frac{1}{2}\left(\Delta_1 \psi\right)^2 . \tag{3}$$

[1] Cfr., ad es., Lamb, *Hydrodynamics* (Cambridge, University Press, 1906, pag. 230); ed ancora Cisotti, *Sopra le correnti liquide spontanee* (questi Rendiconti, 1910, vol. XIX, pag. 11).

Questa definisce la pressione, nota la ψ. La (2), o, più precisamente, la

$$r = -\frac{1}{2} \Delta_2 \psi = -\frac{1}{2} \dot{F},$$

definisce la distribuzione dei vortici.

Le condizioni al contorno consistono nell'esprimere che:

a) tanto il fondo $y = 0$ del canale, quanto il pelo libero λ, sono linee di flusso;

b) su λ dev'essere $p = p_0$, se p_0 designa la pressione atmosferica, che si suppone costante.

Alla condizione *a*) si soddisfa, com'è ben noto, imponendo alla ψ di assumere, per $y = 0$ e sopra λ, valori costanti differenti; poniamo, così,

$$(4) \qquad \begin{cases} \psi = 0 & \text{su} \quad y = 0, \\ \psi = q & \text{sopra} \quad \lambda. \end{cases}$$

per cui q rappresenta la *portata* della corrente.

In quanto alla condizione *b*), tenuto conto dell'ultima delle precedenti, essa si traduce analiticamente nel modo seguente:

$$(5) \qquad \left(\Delta_1 \psi\right)^2 + 2gy = \text{costante sopra } \lambda.$$

La questione analitica generale consiste adunque nella ricerca di una linea libera λ e di una funzione $\psi(x, y)$, regolare nella striscia accennata, soddisfacente alla (2) e alle (4) e (5).

2. Se fosse $\dot{F}(\psi) = 0$, il moto della corrente sarebbe irrotazionale.

In tal caso la questione è stata già posta ed ampiamente discussa [1]; ma soltanto per soluzioni approssimate (onde sinusoidali e onda solitaria [2]), si posseggono risultati definitivi.

Il caso più semplice di moto con vortici sarebbe quello che corrisponde ad una uniforme distribuzione di vortici, cioè $\dot{F}(\psi) =$ costante.

(1) Cfr. Levi-Civita, *Sulle onde progressive di tipo permanente* (questi Rendiconti, 1907, vol. XVI, pp. 777-790).

(2) Cfr. Lamb, loc. cit., pag. 398. Una piccola modificazione nella determinazione della costante che compare nel secondo membro della (5) ha permesso a Korteweg e de Vries di mettere in luce un nuovo tipo di profili di onde periodiche irrotazionali, che gli Autori hanno denominato « cnoidali » [Cfr. Nota II, n. 6]. È interessante la circostanza che l'equazione differenziale corrispondente è dello stesso tipo della (15) che troveremo in seguito. La diversità di segno di una delle costanti conduce però a differenti integrali, e quindi a distinte forme del pelo libero.

Ma è facile il vedere che la trattazione di questo caso può farsi dipendere dal problema irrotazionale, precedentemente accennato ([1]).

Il più semplice caso, diremo così, irriducibile di moto vorticoso, si ha quando si suppone $\dot{F}(\psi)$ lineare nella ψ, ovvero addirittura (a meno di una inessenziale costante additiva e di un fattore costante, pure inessenziale) $\dot{F}(\psi) = \psi$.

Allora la (2) diviene

$$\Delta_2 \psi = \psi . \tag{6}$$

Su questo caso desidero soffermarmi ([2]).

3. Poniamo

$$\psi = \sum_0^\infty {}_n \frac{a_n}{n!} y^n , \tag{7}$$

essendo a_n funzioni di x tali da assicurare la convergenza uniforme della ψ e delle sue derivate, termine a termine, fino al second'ordine, per tutti valori di x e di y che si avrà bisogno di considerare.

La (7) soddisfa alla (6), nonchè alla prima delle condizioni (4), prendendo

$$\left\{ \begin{aligned} & a_{2n} = 0 , \\ & a_{2n+1} = \sum_0^n {}_i (-1)^i \binom{n}{i} \frac{d^{2i} a_1}{dx^{2i}} , \end{aligned} \right. \tag{8}$$

con che la (7) diviene

$$\psi = \sum_0^\infty {}_n \frac{a_{2n+1}}{|\underline{2n+1}} y^{2n+1} , \tag{9}$$

qualunque sia la funzione $a_1(x)$, dalla quale dipendono, a norma della seconda delle (8), i coefficienti a_{2n+1} ([3]).

Poichè, come risulta dalla (9), è

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} = a_1 \quad \text{per} \quad y = 0 ,$$

([1]) Un caso approssimato si può vedere nella recente Nota: *Sulle onde semplici di tipo permanente e rotazionale* (Rend. R. Istituto lombardo, 1913, vol. XLVI, pag. 917 e seguenti; oppure Nuovo Cimento, aprile 1914, pag. 251).

([2]) È ben manifesto che il caso che intraprendo a considerare non può essere implicitamente contenuto nelle onde rotazionali di Gerstner [Cfr. Lamb, loc. cit., pag. 395] inquantochè per quest'ultime la profondità del canale deve essere infinita, mentre le considerazioni che andrò facendo sono essenzialmente subordinate all'ipotesi opposta.

([3]) Cfr. Cisotti, *Sulla equazione* $\Delta_2 \psi = \psi$. Atti del R. Istituto veneto, 29 novembre 1914.

dalle (1) risulta che $a_1(x)$ definisce la velocità sul fondo del canale. Sistematizzando il criterio adoperato da lord Rayleigh nel problema dell'onda solitaria, e che ho avuto occasione di applicare in altre questioni ([1]), è facile di vedere che si può, in generale. determinare una linea libera λ e la funzione $a_1(x)$ in guisa che sieno soddisfatte tutte le volute condizioni di contorno (4) e (5). Infatti, esprimendo la seconda delle (4) e la (5) mediante $a_1(x)$ e le sue derivate, a norma delle (9) e (8), si ottengono due relazioni cui devono soddisfare, sopra λ, la funzione $a_1(x)$ e le sue derivate. La eliminazione di $a_1(x)$ tra esse dà luogo ad una relazione tra x e y, che è l'equazione del pelo libero λ. Una volta stabilita l'equazione di λ, la eliminazione di y tra essa e la seconda delle (4) definisce la a_1 quale funzione di x.

4. La esecuzione effettiva di quanto ho ora indicato in generale, si compie agevolmente quando è lecito di trascurare, nello sviluppo (9) della ψ, i termini successivi al primo. Si ha allora:

$$\psi = a_1 y \,, \tag{10}$$

mentre la seconda delle (4) e la (5) divengono rispettivamente

$$\left\{\begin{aligned} & a_1 y = q \,, \\ & a_1^2 + \dot{a}_1^2 y^2 + 2gy = \frac{q^2}{h^2} + 2gh \,, \end{aligned}\right. \tag{11}$$

avendo chiamato $\frac{q^2}{h^2} + 2\,gh$ la costante del secondo membro della (5), con h arbitraria. La prima delle precedenti, risoluta rispetto ad y, diviene

$$a_1 = \frac{q}{y} \,, \quad \text{sopra} \quad \lambda \,; \tag{12}$$

e, derivando,

$$\dot{a}_1 = -\,q\,\frac{\dot{y}}{y^2} \,, \tag{13}$$

avendo designato con $\dot{y}$ la derivata di y rispetto ad x, sopra la incognita curva λ.

([1]) Cfr. Cisotti, *Sopra il regime permanente nei canali a rapido corso* (questi Rendiconti, vol. XX, 1911, pag. 633; oppure Zeitschrift für Math. und Phys., B. 61, an. 1912, pag. 76); e ancora, *Sopra l'efflusso a stramazzo*, questi Rendiconti, vol. XXI, 1912, pag. 97; e ancora *Sull'efflusso di un liquido pesante da un orificio circolare*, questi Rendiconti, vol. XXIII, 1914, pag. 324.

Ponendo

$$(14)\quad \left\{\begin{aligned} \varrho &= \frac{q^3}{gh^3}\,, \\ k &= \frac{1}{4}\varrho \left\{ \sqrt{1+\frac{8}{\varrho}} + 1 \right\}, \\ k' &= \frac{1}{4}\varrho \left\{ \sqrt{1+\frac{8}{\varrho}} - 1 \right\} = k - \frac{1}{2}\varrho\,, \\ \eta &= \frac{y}{h}\quad,\quad \xi = \frac{x}{h}\,, \end{aligned}\right.$$

la eliminazione di a_1' e a_1 dalla seconda delle (11), per mezzo delle (12) e (13), dà luogo alla seguente equazione differenziale che caratterizza il pelo libero λ:

$$(15)\qquad \dot{\eta}^2 = \frac{2}{\varrho}(\eta - 1)(k - \eta)(\eta + k')\,,$$

designando ora il punto derivazione rispetto a ξ.

5. Derivando la precedente rispetto a ξ, e dividendo per $2\,\dot{\eta}$, si ha:

$$(16)\qquad \ddot{\eta} = \frac{1}{\varrho}\left\{(k-\eta)(\eta+k') - (\eta-1)(\eta+k') + (\eta-1)(k-\eta)\right\}.$$

Supposto $h > 0$, e tenendo presente che nella regione, ove deve svolgersi il moto, è $y \geq 0$, dalle (14) scende che $\varrho\,, k\,, k'$ ed η non sono mai negativi. Ciò posto dalla (15) scende che $\dot{\eta}$ si annulla per i valori 1 e k di η, e soltanto per essi; mentre dalla (16) scende

$$\ddot{\eta} = \left\{\begin{aligned} &\frac{1}{\varrho}(k-1)(1+k') \quad \text{per} \quad \eta = 1\,, \\ &\frac{1}{\varrho}(1-k)(1+k') \quad \text{per} \quad \eta = k\,. \end{aligned}\right.$$

Si può dunque concludere che, se è $k > 1$, la funzione η assume un valore massimo k ed un valore minimo 1; e, viceversa, se $k < 1$, la η assume un massimo $= 1$ ed un minimo $= k$; in ogni caso l'oscillazione di y è $|k - 1|$.

È facile ora constatare che è $k < 1$, $k = 1$, $k > 1$, secondochè $\varrho < 1$, $\varrho = 1$, $\varrho > 1$. Che sia $k = 1$ per $\varrho = 1$, lo si verifica facilmente sulla seconda delle (14). Facciamo ora vedere che k è crescente con ϱ. Infatti, derivando la seconda delle (14), si ha:

$$\frac{dk}{d\varrho} = \frac{1}{4} + \frac{4+\varrho}{4\varrho\sqrt{1+\frac{8}{\varrho}}} > 0\,.$$

Essendo dunque k crescente con ϱ, eguale all'unità insieme con ϱ, sarà pure $k < 1$, se $\varrho < 1$ e $k > 1$ se $\varrho > 1$; c. d. d.

Dalla seconda delle (14) si ricava pure, senza difficoltà, che

$$\left\{ \begin{array}{lll} k < \varrho & \text{se} & \varrho > 1 , \\ k > \varrho & \text{se} & \varrho < 1 . \end{array} \right. \tag{17}$$

Notiamo, infine, che, dovendo essere positivo o nullo il secondo membro della (15), il caso $\varrho = 1$ comporterebbe l'unica soluzione $\eta = 1$, ossia $y = h$: il pelo libero λ sarebbe una retta parallela al fondo; caso notoriamente privo di interesse. Restano allora da considerare i due casi $\varrho > 1$ e $\varrho < 1$, nel primo dei quali dovrà essere $1 \leq \eta \leq k$, e, nel secondo, $k \leq \eta \leq 1$.

Ciò posto, bisognerebbe procedere alla integrazione della (15). Ciò che, per la ristrettezza dello spazio concesso alle comunicazioni accademiche, sono costretto di rimandare ad una Nota successiva.

Matematica. — *Sopra una relazione fra gli elementi fondamentali di due varietà algebriche a tre dimensioni in corrispondenza birazionale.* Nota di M. PANNELLI, presentata dal Corrisp. G. CASTELNUOVO.

In una Nota inserita nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei dell'anno 1912, con il titolo: *Sopra una nuova proprietà delle trasformazioni birazionali dello spazio ordinario*, io ho dimostrato il teorema seguente:

« Se fra i punti di due spazi ordinarî S ed S′ ha luogo una corrispon- « denza birazionale, gli elementi fondamentali di questa corrispondenza sono « legati tra loro dalla relazione:

$$\sigma + \tau - \sum_{k} \varrho_k = \sigma' + \tau' - \sum_{k'} \varrho'_{k'} , \tag{1}$$

« nella quale σ e τ indicano rispettivamente i numeri dei punti P_l e delle « curve C_k fondamentali dello spazio S, e ϱ_k $(k = 1, 2, 3, \dots, \tau)$ è il « genere di una di queste curve; ed inoltre σ', τ' e $\varrho'_{k'}$ hanno i medesimi « significati rispetto agli elementi fondamentali $P'_{l'}$ e $C'_{k'}$ dello spazio S′ ».

Per la validità di questo teorema è necessario che gli elementi fondamentali di ciascuno dei due spazi siano multipli ordinari per le superficie costituenti il sistema omaloidico dello spazio stesso, e di più che il cono tangente ad una di queste superficie in un punto P_l (o $P'_{l'}$), come anche il gruppo dei piani che la toccano in un punto generico di una curva C_k

(o $C'_{k'}$), varii col variare della superficie nel sistema anzidetto. Del resto le curve C_k (o $C'_{k'}$), possono appoggiarsi fra loro e possedere punti multipli ordinarî nei punti P_l (o $P'_{l'}$).

Nella presente Nota mi propongo di ricercare come debba essere modificato il teorema precedente, quando in luogo di due spazi ordinarî si considerino due varietà algebriche a tre dimensioni.

1. L'illustre prof. Segre nella Memoria: *Intorno ad un carattere delle superficie e delle varietà superiori algebriche*, pubblicata negli Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino (vol. XXXI, a. 1896), ha dimostrato questa proprietà:

« Su una data varietà algebrica a tre dimensioni il numero dei punti « doppî staccati di superficie di un fascio, diminuito del doppio genere della « curva-base (semplice o multipla) e del doppio carattere (invariante di « Zeuthen-Segre) delle superficie generiche, dà un numero che non muta « se si cambia il fascio di superficie, e costituisce quindi un carattere « proprio della varietà a tre dimensioni ».

Quindi indicando con I questo carattere, che si chiamerà l'invariante di Segre della varietà, ed inoltre dicendo δ il numero delle superficie del fascio dotate di un punto doppio, p il genere della curva-base ed i l'invariante di Zeuthen-Segre di una superficie del fascio medesimo, si ha:

$$I = \delta - 2p - 2i \,. \tag{2}$$

Questa è dunque l'espressione dell'invariante I, se si suppone con il Segre, che la base del fascio considerato sia una curva semplice, o multipla, che nel primo caso contenga dei nodi suoi proprî ed anche dei punti multipli per le superficie del fascio.

Ma la base anzidetta può essere formata non solo da *più* punti multipli, ma anche da *più* curve multiple che si appoggino fra loro e passino con *più* rami per quei punti. Inoltre il fascio che si sceglie può contenere una o più superficie, ciascuna delle quali si spezzi in due.

In tali ipotesi si dimostra, con procedimenti analoghi a quelli tenuti dal Segre, che l'invariante I è dato dalla seguente espressione:

$$I = \delta - 2\sum_h g_h - 2i + 2\theta + 2t + 2\sum_\alpha (\pi_\alpha - 1) \,, \tag{3}$$

dove δ ed i hanno i significati già loro attribuiti, t è il numero dei punti multipli, e $\theta + 1$ quello delle curve costituenti la base, g_h il genere di una di queste curve, e π_α quello di una curva Δ_α, secondo la quale si tagliano, fuori della base, le due superficie che formano una superficie com-

posta del fascio; le somme $\sum_h$ e $\sum_\alpha$ rispettivamente estese a tutte le $\theta+1$ curve della base e a tutte le curve Δ_α [1].

2. Ciò premesso, suppongasi di avere due varietà algebriche, a tre dimensioni, W e W′, fra i punti delle quali abbia luogo una corrispondenza birazionale, i cui elementi fondamentali soddisfino alle medesime condizioni imposte agli elementi analoghi nel caso di due spazi. Si usino ancora le stesse notazioni in questo caso adottate, e riguardo alle due varietà W e W′ si ammetta che ciascuna di esse sia priva di singolarità, epperò immersa in un conveniente iperspazio.

In una qualunque delle due varietà date, per esempio in W′, si prenda un fascio (F′) di superficie F′, che abbia per base una curva semplice Γ', di genere p', la quale sia situata in posizione generica rispetto agli elementi fondamentali della stessa W′, cioè non passi per alcuno dei punti $P'_{l'}$, nè si appoggi alle curve $C'_{k'}$ il che è sempre possibile. Detto δ' il numero dei punti doppî del fascio considerato, ed i' l'invariante di Zeuthen-Segre di una sua superficie, l'invariante I′ della varietà W′ è dato dalla formula:

$$I' = \delta' - 2p' - 2i' . \tag{4}$$

In virtù della trasformazione birazionale che ha luogo fra i punti delle due varietà W e W′, all'anzidetto fascio (F′) di W′ corrisponde in W un fascio (F) di superficie F, del quale è necessario esaminare tutte le particolarità.

a) Ogni superficie F possiede i punti P_l e le curve C_k di W come elementi multipli ordinarî secondo determinati gradi. Fra quei punti P_l debbono essere distinti dagli altri, quelli che riescono semplici per le superficie F; quindi si dirà s il loro numero, e t quello dei rimanenti, in modo che essendosi già indicato con σ il numero totale dei punti fondamentali di W, è:

$$t = \sigma - s . \tag{5}$$

[1] Si osserverà che nel caso in cui la base del fascio sia una curva semplice con punti multipli per le superficie del fascio medesimo, la formula (3) è in disaccordo con la (2), perchè nel suo secondo membro contiene in più il doppio $2t$ del numero t di quei punti multipli. Ma questa contraddizione è soltanto apparente. Infatti, l'influenza che un punto l^{plo} ha sull'invariante di Zeuthen-Segre di una superficie, può essere fissata ad arbitrio (veggasi, Segre. loc. cit., n. 4). Ora, per conservare all'espressione (2) l'aspetto ad essa dato dal Segre, si è mantenuta la convenzione, adottata dal Segre stesso, di aumentare l'anzidetto invariante di $l-1$ unità per ogni punto l^{plo} della superficie. Nella (3) invece si è convenuto di accrescerlo di l unità, e ciò perchè così la formula (3) riesce più comoda per l'applicazione che qui deve farsene, ed inoltre la relazione:

$$i + \omega = 12p_a + 9$$

che lega l'invariante i all'invariante ω di Castelnuovo-Enriques, e al genere aritmetico p_a della superficie, resta in ogni caso la stessa.

b) Alla curva Γ', base del fascio (F′), corrisponde in W una curva Γ, che ha lo stesso genere p' di quella.

c) La curva Γ e le τ curve C_k costituiscono, insieme con i punti P_l, la base del fascio (F).

Quindi detto $\theta + 1$ il numero complessivo delle curve formanti questa base, si ha.

$$\theta = \tau \,. \tag{6}$$

Inoltre, se si indica con g_h il genere di una qualunque delle curve medesime, si ha ancora:

$$\sum_h g_h = p' + \sum_k \varrho_k \,, \tag{7}$$

essendosi già chiamato ϱ_k il genere di una curva C_k.

d) Ad una superficie F'_0 del fascio (F′), che passi per un punto fondamentale $P'_{l'}$ di W′, corrisponde nel fascio (F) una superficie, che si spezza in due: nella superficie A, corrispondente al punto $P'_{l'}$, e in una superficie B, che con la precedente costituisce una superficie F. Queste due superficie A e B s'intersecano, fuori della base del fascio (F), secondo una curva Δ_α, i cui punti corrispondono biunivocamente a quelli dell'intorno del punto $P'_{l'}$ sulla superficie F'_0, e quindi la curva stessa Δ_α è del genere *zero*. Poichè i punti fondamentali $P'_{l'}$ sono per ipotesi σ', così si hanno σ' curve Δ_α; epperò indicando con π_α il genere di una qualunque di esse, si trova:

$$2\sum_\alpha (\pi_\alpha - 1) = -2\sigma' \,. \tag{8}$$

e) Fra i punti di due superficie corrispondenti F ed F′ ha luogo una corrispondenza birazionale.

Per questa corrispondenza, in virtù delle ipotesi fatte (*a*), esistono, sulla superficie F, s punti fondamentali.

Inoltre, la superficie F′ incontra ogni curva $C'_{k'}$, in un numero di punti che si indicherà con $m'_{k'}$, e ciascuno di questi è un punto di F′ fondamentale per l'anzidetta corrispondenza. Quindi la superficie di F′ possiede $\sum_{k'} m'_{k'}$ punti fondamentali.

Perciò, detti i ed i' gli invarianti di Zeuthen-Segre delle superficie F ed F′, si ha [1]:

$$i = i' - s + \sum_{k'} m'_{k'} \,. \tag{9}$$

[1] Segre, loc. cit., n. 7.

f) Ad ogni superficie del fascio (F′), dotata di un punto doppio, corrisponde nel fascio (F) una superficie, che possiede la medesima singolarità.

Inoltre, le superficie F′ del fascio (F′) segano sopra ogni curva $C'_{k'}$, di genere $\varrho'_{k'}$, una serie lineare d'ordine $m'_{k'}$, la quale possiede

$$2(m'_{k'} + \varrho'_{k'} - 1)$$

punti doppî. Altrettante superficie del fascio (F′) riescono dunque tangenti alla curva $C'_{k'}$. A ciascuna di queste corrisponde nel fascio (F) una superficie fornita di un punto doppio.

Quindi indicando con δ il numero complessivo dei punti doppî di questo fascio (F), ed essendosi già chiamato δ' quello dei punti doppî del fascio (F′), si ottiene:

$$\delta = \delta' + 2\sum_{k'} m'_{k'} + 2\sum_{k'} \varrho'_{k'} - 2\tau' , \tag{10}$$

dove τ' è il numero delle curve $C'_{k'}$.

Ora si calcoli l'invariante I di Segre della varietà W per mezzo del fascio (F). Esso è dato dalla formula (3), nella quale al posto dei termini del 2° membro si pongano i valori che essi hanno nel caso attuale, che sono quelli somministrati dalle formule (5), (6), (7), (8), (9) e (10). Così, e tenendo conto della (4), si trova:

$$I - 2(\sigma + \tau - \sum_{k} \varrho_k) = I' - 2(\sigma' + \tau' - \sum_{k'} \varrho'_{k'}) , \tag{11}$$

e questa è la relazione cercata, dalla quale si ricava:

« Se fra i punti di due varietà algebriche, a tre dimensioni, ha luogo « una corrispondenza birazionale, con soli elementi fondamentali multipli « ordinarî, la differenza:

$$(\sigma' + \tau' - \sum_{k'} \varrho'_{k'}) - (\sigma + \tau - \sum_{k'} \varrho'_{k'}), \tag{12}$$

« nella quale $\sigma , \tau , \varrho_k$ e $\sigma' , \tau' , \varrho'_{k'}$ hanno i significati dianzi spiegati, è « eguale alla semidifferenza fra i due invarianti I′ ed I di Segre delle due « varietà date ».

In particolare, se queste due varietà hanno il medesimo invariante di Segre, la relazione (11) si riduce alla (1), cioè a quella stessa che ha luogo per lo spazio ordinario.

Infine, esservando che la differenza (12) non può essere che un numero intero, o nullo, dal teorema precedente si ricava *una condizione necessaria*, perchè fra i punti di due varietà algebriche, a tre dimensioni, possa stabilirsi una corrispondenza birazionale, con soli elementi fondamentali multipli ordinarî, ed è che *i due invarianti di Segre ad esse relativi siano due numeri eguali, oppure, se risultano diversi, entrambi pari o dispari.*

Matematica. — *Sulle funzioni iperellittiche singolari.* Nota di G. Scorza, presentata dal Corrisp. G. Castelnuovo.

Chiunque conosca la teoria delle funzioni iperellittiche singolari a due variabili sa che in essa compie un ufficio essenziale la considerazione di un certo invariante introdotto dal sig. Humbert nella prima (¹) delle tre Memorie che egli ha dedicate allo studio di quelle funzioni. E la proprietà fondamentale di cui gode codesto invariante, stabilita pure dallo stesso scienziato, consiste nel fatto che, a seconda del segno attribuitogli per definizione, esso è un numero (intero) essenzialmente positivo o essenzialmente negativo.

Gli studî del sig. Humbert, che conducono a questa proposizione, per quanto spontanei nel concetto direttivo, sono tutt'altro che immediati nel loro sviluppo; e d'altra parte il punto di vista, dal quale egli si pone, non è il più adatto a mostrare il vero significato e la grande importanza delle sue considerazioni.

Spetta ai sigg. Bagnera e De Franchis il merito di aver messo nella luce migliore la nozione di invariante introdotta dal sig. Humbert; ma la semplice dimostrazione del teorema del sig. Humbert, che essi dànno incidentalmente nel n. 8 della loro Memoria sul numero ϱ di Picard (²), è condotta sulla stessa linea direttiva di quella originale, e quindi lascia anche essa il desiderio di trovarne una che penetri più addentro nell'intimo fondamento di quel teorema.

Infine vi è da osservare che la conoscenza di una tal dimostrazione si rivela assolutamente necessaria quando si ponga il problema di costruire una teoria delle funzioni abeliane singolari a un numero qualunque di variabili indipendenti.

È appunto questa la ragione principale che ci ha mossi a ritrovare il teorema del sig. Humbert per una via più adatta alla generalizzazione; e quella che qui esponiamo sembra che nulla lasci a desiderare anche dal lato della perspicuità e dell'eleganza. Faremo vedere infatti che quando si sia data una conveniente interpretazione geometrica del teorema di esistenza delle funzioni iperellittiche a due variabili, la proposizione in discorso si riduce al fatto semplicissimo che una retta (reale), la quale passi per un punto interno a una quadrica (a punti ellittici), ha sempre con essa due punti (reali) a comune.

(¹) Humbert, *Sur les fonctions abéliennes singulières* (Journal de Mathématiques, an. 1899).

(²) Bagnera e De Franchis, *Le nombre ϱ de M. Picard ecc.* (Rendic. del Circ. Mat. di Palermo, t. 30).

1. Sia

$$\text{(I)} \qquad \begin{Vmatrix} \omega_1 & \omega_2 & \omega_3 & \omega_4 \\ \omega_1' & \omega_2' & \omega_3' & \omega_4' \end{Vmatrix}$$

la tabella dei quattro periodi fondamentali di un corpo di funzioni iperellittiche a due argomenti e pongasi

$$\omega_r = \alpha_r + i\beta_r \quad \text{e} \quad \omega_r' = \alpha_r' + i\beta_r' \quad (r = 1, 2, 3, 4),$$

con le α, β, α' e β' reali.

Allora esistono, come è ben noto, dei numeri interi

$$c_{rs} \qquad (r, s = 1, 2, 3, 4)$$

soddisfacenti alla condizione

$$c_{rs} + c_{sr} = 0$$

pei quali si ha, nel tempo stesso,

$$\text{(1)} \qquad \sum_{r,s}^{1\ldots4} c_{rs}\, \omega_r\, \omega_s' = 0$$

e

$$\text{(2)} \qquad \delta\Delta < 0,$$

ove

$$\delta = c_{12}c_{34} + c_{13}c_{42} + c_{14}c_{23},$$

e

$$\Delta = \begin{vmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 \\ \alpha_1' & \alpha_2' & \alpha_3' & \alpha_4' \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 \\ \beta_1' & \beta_2' & \beta_3' & \beta_4' \end{vmatrix}.$$

Vogliamo dare delle (1) e (2) un'interpretazione geometrica, la quale, oltre ad essere interessante per sè stessa, ci darà poi come immediata conseguenza il teorema del sig. Humbert.

Indicando con $\bar{\omega}_r$ e $\bar{\omega}_r'$ le quantità complesse coniugate a ω_r e ω_r' rispettivamente, è chiaro intanto che si ha:

$$\Delta = -\frac{1}{4} \begin{vmatrix} \omega_1 & \omega_2 & \omega_3 & \omega_4 \\ \omega_1' & \omega_2' & \omega_3' & \omega_4' \\ \bar{\omega}_1 & \bar{\omega}_2 & \bar{\omega}_3 & \bar{\omega}_4 \\ \bar{\omega}_1' & \bar{\omega}_2' & \bar{\omega}_3' & \bar{\omega}_4' \end{vmatrix}.$$

e quindi, chiamando D il determinante che compare nel 2° membro d questa uguaglianza, la (2) si muta nella diseguaglianza

$$(2') \qquad \delta \mathrm{D} > 0 .$$

Adesso concepiamo le ω_r e le ω_r' come le coordinate proiettive omogenee di due punti (imaginari) Ω e Ω' di uno spazio reale a tre dimensioni, e indichiamo con v_{jk} $(j, k = 1, 2, 3, 4)$ le solite coordinate plückeriane della retta $v \equiv \Omega\Omega'$. Poi diciamo $\overline{\Omega}$ e $\overline{\Omega}'$ i punti (imaginari) coniugati a Ω e Ω' rispettivamente, e $\overline{v}_{jk}$ la quantità complessa coniugata a v_{jk}.

Le $\overline{v}_{jk}$ saranno le coordinate plückeriane della retta $\overline{v} \equiv \overline{\Omega}\,\overline{\Omega}'$, e si avrà

$$\mathrm{D} = v_{12}\overline{v}_{34} + v_{13}\overline{v}_{42} + v_{14}\overline{v}_{23} + \overline{v}_{12}v_{34} + \overline{v}_{13}v_{42} + \overline{v}_{14}v_{23} .$$

Se, come usa nella geometria della retta, poniamo in generale

$$(aa) = a_{12}a_{34} + a_{13}a_{42} + a_{14}a_{23} ,$$

e

$$(ab) = \sum_{j,k}^{1\dots4} a_{jk} \frac{\partial(bb)}{\partial b_{jk}} ,$$

e inoltre poniamo

$$\gamma_{jk} = \frac{\partial(cc)}{\partial c_{jk}} \qquad (j, k = 1, 2, 3, 4),$$

le (1) e (2') potranno scriversi rispettivamente

$$(3) \qquad (\gamma v) = 0$$

e

$$(4) \qquad (\gamma\gamma)(v\overline{v}) > 0 .$$

Poichè le γ_{jk} coincidono, a meno delle denominazioni, con le c_{rs} e quindi sono dei numeri (interi) reali, accanto alla (3) sussisterà anche la eguaglianza

$$(5) \qquad (\gamma\overline{v}) = 0 .$$

Indicando con p_{jk} le coordinate correnti di retta, le (3) e (5) esprimono che il complesso lineare rappresentato dall'equazione

$$(\gamma p) = 0$$

contiene le rette v e $\overline{v}$; e queste, poichè dalla (4) risulta che

$$(v\overline{v}) \neq 0$$

sono due rette imaginarie coniugate di 2ª specie.

I complessi lineari passanti per v e $\bar{v}$ costituiscono un sistema lineare ∞^3; quindi possono rappresentarsi (omograficamente) sui punti di uno spazio a tre dimensioni S_3, e la rappresentazione può supporsi fatta in tal modo che i complessi reali del sistema ∞^3 abbiano per imagini i punti reali dell' S_3.

In questo S_3 i punti imagini dei complessi lineari speciali appartenenti al sistema saranno quelli di una quadrica reale Q con infiniti punti reali, che fornirà pure un' imagine della congruenza lineare avente per direttrici le rette v e $\bar{v}$. Poichè questa congruenza è a direttrici imaginarie coniugate di 2ª specie, la quadrica Q è irriducibile ed è a punti ellittici.

Segue che Q divide la totalità dei punti reali di S_3, che non le appartengono, in una totalità di punti interni e in una totalità di punti esterni.

Ebbene la diseguaglianza (4) esprime allora che: *il punto reale* $\boldsymbol{\Gamma}$, *rispondente nel nostro* S_3 *al complesso lineare rappresentato dall'equazione*

$$(\gamma p) = 0\,,$$

è precisamente un punto interno a Q.

Diciamo infatti

$$(a p) = 0$$

l'equazione di un qualsiasi complesso lineare reale passante per v e $\bar{v}$, per modo che i numeri (reali) a_{jk} possono concepirsi come coordinate (sovrabbondanti) di punto (reale) nel nostro solito S_3.

Poichè

$$(v\bar{v}) \neq 0\,,$$

l'espressione

$$(a a)\,(v\bar{v})$$

non può annullarsi che per

$$(a a) = 0\,;$$

e quindi non può annullarsi che per i punti dell' S_3 appartenenti alla quadrica Q. Segue che essa deve avere un segno costante per i punti reali interni a Q, e il segno contrario per quelli che sono reali ed esterni a Q: e quindi sarà provato il nostro assunto se riusciamo a far vedere che pei punti esterni essa è negativa.

Nello spazio $(x_1\,x_2\,x_3\,x_4)$ dei punti Ω, Ω', $\bar{\Omega}$, $\bar{\Omega}'$ eseguiamo la trasformazione (reale) di coordinate rappresentata dalle formule

$$x_j = \alpha_j X_1 + \beta_j X_2 + \alpha'_j X_3 + \beta'_j X_4 \qquad (j = 1\,,2\,,3\,,4)\,;$$

il modulo della trasformazione è

$$-\Delta = \frac{1}{4} D,$$

e le nuove coordinate dei punti Ω e Ω' saranno rispettivamente $(1, i, 0, 0)$ e $(0, 0, 1, i)$.

Chiamiamo V_{jk} e $\overline{V}_{jk}$ le nuove coordinate delle rette v e $\overline{v}$, e A_{jk} i coefficienti della nuova equazione del complesso

$$(ap) = 0 .$$

Sarà

$$(V\overline{V}) = \frac{4}{D}(v\overline{v}),$$

e

$$(A\overline{A}) = \frac{D}{4}(a\overline{a}),$$

quindi

$$(a\overline{a})(v\overline{v}) = (A\overline{A})(V\overline{V});$$

e allora per decidere del segno di $(a\overline{a})(v\overline{v})$ per i punti interni ed esterni a Q, basterà decidere del segno di $(A\overline{A})(V\overline{V})$.

Fra i complessi reali del nostro sistema ∞^3 quelli che contengono la retta (reale) $\Omega\overline{\Omega}$ appartengono a una rete: tale rete contiene il complesso lineare speciale di asse $\Omega\overline{\Omega}$, e ogni suo fascio a cui appartenga quest'ultimo contiene due complessi lineari speciali che vengono a raccogliersi in esso. Ciò significa che la rete ha per imagine nell' S_3 rappresentativo un piano tangente alla quadrica Q, ossia che ogni suo complesso reale diverso da quello speciale di asse $\Omega\overline{\Omega}$ ha per imagine un punto (reale) esterno a Q.

Nelle nuove coordinate di retta P_{jk}, l'equazione di questa rete è

$$\lambda P_{34} + \mu P_{42} + \nu P_{23} - \mu P_{13} - \nu P_{14} = 0;$$

quindi per il suo complesso generico l'espressione $(A\overline{A})$ è data da

$$-(\mu^2 + \nu^2).$$

D'altro canto

$$(V\overline{V}) = 4,$$

dunque $(A\overline{A})(V\overline{V})$ per μ, ν reali e non entrambi nulli è, come volevasi, negativa.

2. E ora supponiamo che

$$\text{(II)} \qquad \begin{Vmatrix} \omega_1 & \omega_2 & \omega_3 & \omega_4 \\ \omega'_1 & \omega'_2 & \omega'_3 & \omega'_4 \end{Vmatrix}$$

sia la tabella dei periodi fondamentali di un corpo di funzioni iperellittiche semplicemente singolare: allora fra i suoi elementi debbono passare due e due sole relazioni bilineari distinte del solito tipo di Riemann.

Siano queste le due relazioni

$$A \equiv \Sigma\, c_{rs}\, \omega_r\, \omega'_s = 0\,,$$

e

$$B \equiv \Sigma\, c'_{rs}\, \omega_r\, \omega'_s = 0\,,$$

ove le c_{rs} e le c'_{rs} sono numeri interi soddisfacenti alle condizioni

$$c_{rs} + c_{sr} = 0 \quad \text{e} \quad c'_{rs} + c'_{sr} = 0\,.$$

Indicando con x e y due numeri interi qualunque, fra le ω e ω' passeranno tutte le relazioni del *fascio*

$$xA + yB = 0\,, \tag{7}$$

e l'invariante di questo fascio è, coi nostri simboli,

$$4(c\,c)\,(c'c') - (c\,c')^2\,,$$

o, ciò che fa lo stesso,

$$4(\gamma\gamma)\,(\gamma'\gamma') - (\gamma\gamma')^2\,,$$

se, come prima,

$$\gamma_{jk} = \frac{\partial(c\,c)}{\partial c_{jk}}\,,$$

e

$$\gamma'_{jk} = \frac{\partial(c'c')}{\partial c'_{jk}}\,.$$

Il teorema del sig. Humbert consiste nell'affermazione che *è sempre*

$$4(\gamma\gamma)\,(\gamma'\gamma') - (\gamma\gamma')^2 < 0\,.$$

Per dimostrarlo, si introducano come prima le rette v e $\bar{v}$ e il sistema lineare dei complessi che le contengono. Corrispondentemente al fascio (7), in questo sistema apparisce un fascio di complessi lineari rappresentato dall'equazione

$$x(\gamma p) + y(\gamma' p) = 0\,, \tag{8}$$

nella quale, se si vogliono tutti i complessi del fascio, bisogna supporre di lasciar variare i parametri omogenei x e y in modo arbitrario.

Allora dimostrare il teorema del sig. Humbert equivale a dimostrare che questo fascio contiene necessariamente due complessi lineari speciali reali distinti.

Ora ciò è evidente, poichè per ipotesi nel fascio di relazioni (7) deve esisterne almeno una che soddisfaccia alla diseguaglianza che assicura la esistenza di un corpo di funzioni abeliane con la tabella (II) di periodi fondamentali; e quindi se nell' S_3 rappresentativo dei complessi lineari passanti per v e $\overline{v}$, si considera la quadrica Q imagine della congruenza avente per direttrici v e $\overline{v}$, il fascio (8) è rappresentato da una retta reale che contiene un punto reale interno a Q; cioè da una retta che taglia Q in due punti reali distinti.

Matematica. — *Sul problema degli isoperimetri.* Nota II di Leonida Tonelli, presentata dal Socio S. Pincherle.

In una Nota, dal medesimo titolo della presente, inserita in questi stessi Rendiconti [1], e in un'altra successiva, apparsa in quelli del Circolo matematico di Palermo [2], studiai il problema degli isoperimetri, nei suoi due classici aspetti, con un metodo diretto, fondato sulla semicontinuità degli integrali *regolari*. I risultati cui giunsi possono riunirsi in altro, ben più generale, il quale ammette, a sua volta, una estensione relativamente a problemi di solito non considerati nella teoria degli isoperimetri, pur presentando un interesse indiscutibile.

Omettendo le dimostrazioni, che mi riservo di dare in un lavoro di indole assai complessa che ho in preparazione, mi permetto di esporre qui le proposizioni alle quali sono pervenuto.

1. Consideriamo i due integrali

$$I_C = \int_C G(x, y, x', y')\, ds,$$

$$J_C = \int_C \{ f(x, y)\, G(x, y, x', y') + M(x, y)\, x' + N(x, y)\, y' \}\, ds,$$

dove: 1°) G è una funzione finita e continua, insieme con le sue derivate parziali dei primi tre ordini, per tutti i punti (x, y) di un campo A (il quale dovrà contenere tutti i suoi punti limiti, ad eccezione di quelli che eventualmente fossero all' infinito) e per ogni coppia (x', y') di numeri finiti non contemporaneamente nulli; 2°) f, M, N sono funzioni finite e continue in tutto il detto campo A; 3°) C è una curva continua rettificabile, appartenente ad A.

Se, in tutto il campo A *e per ognuna delle coppie* (x', y') *sopra menzionate, è*

$$G_1(x, y, x', y') = \frac{G_{x'x'}}{y'^2} = -\frac{G_{x'y'}}{x'y'} = \frac{G_{y'y'}}{x'^2} > 0;$$

[1] 1° sem. 1913.

[2] *Sui problemi isoperimetrici*, tom. XXXVI (1913, 2° sem.).

se, inoltre, C *tende uniformemente alla curva continua rettificabile* $\overline{C}$ *di* A, *ed esistono finiti i limiti* $\lim_{C \to \overline{C}} I_C$, $\lim_{C \to \overline{C}} J_C$; *allora è*

$$\lim_{C \to \overline{C}} J_C - J_{\overline{C}} = f_{\overline{C}} (\lim_{C \to \overline{C}} I_C - I_C),$$

dove $f_{\overline{C}}$ *è il valore della* f *calcolato in un punto conveniente di* $\overline{C}$.

Questo teorema vale anche se la G_1 si annulla in qualche punto di A, purchè in nessun punto sia uguale a zero per tutte le possibili coppie (x', y'); e continua ancora a sussistere, se la condizione $G_1 > 0$ viene sostituita con le due

(I) $$G_1 \geq 0 \quad , \quad G > \delta > 0 \text{ [1]},$$

valide per le stesse coppie (x, y) e (x', y').

2. Si suppongano verificate le disuguaglianze (I) e si ammetta [*condizione* α)] che, per ogni punto (x_1, y_1) di A si possa condurre, nello stesso campo A, un arco di curva (anche piccolissimo) sul quale sia sempre $f(x, y) \leq f(x_1, y_1)$. Allora,

fra tutte le curve di A (*intenderemo sempre curve continue, rettificabili*) *che congiungono due dati punti* P_0, P_1, *e per le quali è* $I_C = cost$, *ve n'è sempre almeno una che rende minimo* I_C [2].

3. Osserviamo, prima di proseguire, che qui e in tutto il sèguito le curve che congiungono due punti dati P_0, P_1, possono essere sostituite con quelle che congiungono due punti arbitrariamente scelti su due linee date (non estendentisi all'infinito) o due insiemi *chiusi* dati, ed anche con tutte le possibili curve, aperte o chiuse, aventi almeno un punto in una determinata regione, *limitata*, e soddisfacenti a condizioni comunque fissate, purchè si possa dire: 1°) che ogni curva limite di curve della totalità considerata soddisfa anch'essa alle stesse condizioni; 2°) che in qualunque punto di una qualsiasi curva della totalità si possa arbitrariamente aggiungere un piccolo arco, appartenente ad A, e ciò senza uscire dalla totalità medesima. Chiameremo Γ una qualunque di queste classi di curve.

4. Analogamente a quanto si è detto al n. 2, supponendo sempre verificate le (I) e ammettendo [*condizione* β)] che, per ogni punto (x_1, y_1) di A, si possa condurre, nello stesso campo, un arco di curva sul quale sia sempre $f(x, y) \leq f(x_1, y_1)$, si può affermare che, *fra tutte le curve di* Γ *che rendono* $I_C = cost$, *ve n'è sempre almeno una che dà il massimo di* J_C.

5. Qualora il segno della f resti costante, è possibile di aggiungere, ai precedenti, altri risultati, relativi al caso in cui, invece dell'integrale I_C, si tenga costante J_C. Precisamente, si ha:

[1] Con δ indicheremo sempre una costante.

[2] Avvertiamo che parleremo sempre di massimi e minimi assoluti.

1°) *se è sempre* $f \geq 0$ *ed è verificata la condizione* β), *fra quelle curve di* Γ *che dànno ad* J_c *un valore costante, ne esiste sempre almeno una che rende minimo* I_c; analogamente,

2°) *se è sempre* $f \leq 0$ *ed è verificata la* α), *fra quelle curve di* Γ *per le quali* J_c *mantiene un valore costante, ne esiste almeno una che rende minimo* I_c.

6. Si ha anche: *se la condizione* α) *è verificata in tutti i punti su cui è* $f \leq 0$, *e la* β) *in tutti quelli ove è* $f \geq 0$, *fra tutte le curve di* Γ *per le quali è* $J_c = cost$ *ve n'è almeno una che rende minimo* I_c.

7. *Se le condizioni* α) e β) *sono verificate insieme, allora fra tutte le curve di* Γ *si ha tanto il minimo quanto il massimo di* J_c *per* $I_c = cost$; *ed anche il minimo di* I_c *per* $J_c = cost$.

8. Quando si sappia che, presa una qualunque curva di Γ, prossimi ad essa quanto si vuole esistono sempre punti nei quali è $f > 0$, si ha che, supposta soddisfatta la β), *ogni curva maximum di* J_c *per* $I_c = cost$ *è anche minimum di* I_c *per* $J_c = cost$. E analogamente, se, invece della $f > 0$, è verificata la $f < 0$, e invece della β) la α), *ogni curva minimum di* J_c *per* $I_c = cost$ *è anche maximum di* I_c *per* $J_c = cost$.

9. È evidente che la condizione α) [β)] è sempre verificata in tutti i punti interni al campo A che non sono minimi (massimi) proprii per la $f(xy)$. Ed è importante di osservare che i teoremi precedenti restano veri anche se questi minimi (massimi) effettivamente si presentano, purchè quelle curve di Γ, che soddisfano alla data condizione $I_c = \text{cost}$ o $J_c = \text{cost}$ (secondo gli enunciati) e che ne contengono qualcuno (P_1, P_2, ...), contengano sempre anche altri punti in cui la f abbia valori inferiori (superiori) ai valori di codesti minimi (massimi) ($P_1, P_2, \ldots$), e in cui, di più, la condizione in questione [α) o β)] risulti soddisfatta. Se, all'incontro, questi ultimi punti mancano e non si sa *a priori* che le curve di Γ che passano per almeno uno dei minimi (massimi) soddisfano senz'altro alla condizione posta $I_c = \text{cost}$ o $J_c = \text{cost}$, allora i teoremi in parola possono cadere in difetto, e il minimo o massimo di cui si tratta può effettivamente mancare. Ciò, per esempio, si verifica nel caso della catenaria sulla sfera, quando la lunghezza fissa delle curve che si considerano supera la somma delle lunghezze degli archi di cerchio massimo che i punti dati uniscono al più basso punto della sfera. Qui è bene osservare che i risultati, che noi esponiamo per le curve del piano, si trasportano immediatamente a quelle di altre superfici, ed anche alle curve dello spazio in generale.

Circa il contorno del campo A, si può notare che, alla validità dei teoremi dati, non nuoce il fatto che la condizione α) o β) non sia soddisfatta in quei suoi punti i quali non possano essere raggiunti dalle curve di Γ che verificano quella, delle due eguaglianze $I_c = \text{cost}$, $J_c = \text{cost}$, di cui è fatto parola nell'enunciato del teorema stesso.

10. La proposizione del n. 6 può assumere una forma più generale di quella in cui noi l'abbiamo esposta. Si abbiano i due integrali

$$I'_C = \int_C \{ g(x, y)\, G(x, y, x', y') + M_1(x, y)\, x' + N_1(x, y)\, y' \}\, ds ,$$

$$J'_C = \int_C \{ f(x, y)\, G(x, y, x', y') + M_2(x, y)\, x' + N_2(x, y)\, y' \}\, ds ,$$

dove la G soddisfa ancora alle disuguaglianze (I), la g e la f hanno gli stessi caratteri della f dell'integrale J_C, e le M_1, N_1, M_2, N_2 quelli delle M e N del medesimo integrale. Esistano due costanti k_1, k_2 tali da rendere soddisfatte, in tutto il campo A e per tutte le solite coppie (x', y'), le disuguaglianze

$$\text{(II)} \begin{cases} k_1 g + k_2 f > 0 , \\ (k_1 g + k_2 f)\, G + (k_1 M_1 + k_2 M_2)\, x' + (k_1 N_1 + k_2 N_2)\, y' > \delta > 0 ; \end{cases}$$

inoltre, per ogni punto (x_1, y_1) di A tale che $f(x_1, y_1) \geq 0$, si possa condurre un arco anche piccolissimo, appartenente ad A, sul quale sia sempre $k_1 \{ g(x_1, y_1) f(x, y) - g(x, y) f(x_1, y_1) \} \leq 0$; e per ogni altro (x_2, y_2), pure di A, tale che sia $f(x_2, y_2) \leq 0$, si possa condurre un arco analogo, sul quale sia invece $k_1 \{ g(x_2, y_2) f(x, y) - g(x, y) f(x_2, y_2 \} \geq 0$. Allora, *fra tutte quelle curve di* Γ *per le quali è* $J_C = cost$, *ve n'è almeno una che rende minimo* I_C.

Osserviamo che se, per es., è $M_1 \equiv N_1 \equiv M_2 \equiv N_2 \equiv 0$, le condizioni (II) si riducono alla sola $k_1 g + k_2 f > \delta_1 > 0$, e che questa, in particolare, è certamente soddisfatta se è, in tutto A, $f - g > \delta > 0$ (potendo anche essere $f = g$ in quei punti che rendono $f > 0$ e che appartengono ad un campo *limitato*), oppure $g - f > \delta > 0$; ed anche, se, essendo la g (o la f) sempre di un segno, positiva o negativa, in quei punti di un campo *limitato* nei quali è $g = 0$ ($f = 0$) la $f(g)$ risulta diversa da zero, rispettivamente positiva o negativa, mentre poi nei punti di A esterni al detto campo è sempre, pure rispettivamente, $g > \delta > 0$ o $g < \delta < 0$.

11. Nel caso dei problemi *in piccolo*, negli enunciati che precedono diventano superflue le seconde disuguaglianze delle (I) e (II), purchè la uguaglianza $G_1 = 0$ non sia verificata, in nessun punto di A, identicamente per tutte le possibili coppie (x', y').

12. *Tutte le parti interne* (*nel senso stretto*) *di una delle curve maximum o minimum, di cui si è parlato sino ad ora, soddisfano contemporaneamente alle equazioni differenziali di Eulero*

$$\frac{dH_{x'}}{ds} - H_x = 0 \quad , \quad \frac{dH_{y'}}{ds} - H_y = 0 ,$$

dove si è posto (supponendo, per esempio, trattarsi degli integrali I_C e J_C) $H = [\lambda + f(x, y)] G + Mx' + Ny'$ *con* $\lambda =$ *cost isoperimetrica; oppure alle altre*

$$\frac{dG_{x'}}{ds} - G_x = 0 \quad , \quad \frac{dG_{y'}}{ds} - G_y = 0 ,$$

(sempre nella stessa ipotesi): *e ciò avviene con la sola eccezione, al più, dei punti nei quali è* $(\lambda + f)\, G_1 = 0$, *nel primo caso, e* $G_1 = 0$ *nel secondo.*

13. Se i due integrali da considerarsi non hanno precisamente le forme da noi fissate, può ricorrersi alla proposizione che segue: Si abbiano gli integrali

$$I''_C = \int_C G(x, y, x', y')\, ds \quad , \quad J''_C = \int_C F(x, y, x', y')\, ds ,$$

con G e F funzioni continue, insieme con le loro derivate parziali dei primi tre ordini, per tutti i punti (x, y) di A e tutte le solite coppie (x', y'). Si suppongano verificate le tre condizioni: 1°) una almeno delle due funzioni G e F sia sempre $> \delta > 0$ per tutti i punti (x, y, x', y') detti; 2°) sia sempre $G_1 > 0$; 3°) considerata una curva qualunque C di Γ, e detto m il minimo di $\frac{F_1}{G_1}$ per tutti i punti (x, y) di C e tutte le possibili coppie (x', y'), su C esista almeno un punto (x_1, y_1) tale che per esso si possa sempre scegliere un numero $m_1 \leq m$ e condurre un piccolo arco, interno ad A, sul quale sia costantemente $F(x, y, x', y') - m_1 G(x, y, x', y') \leq 0$, e ciò indipendentemente dal senso in cui l'arco vien percorso. Ciò posto, *fra tutte le curve di* Γ, *per le quali* I''_C *mantiene un valore costante, ve n'è almeno una che rende minimo* J''_C.

Questa proposizione continua a sussistere anche nel caso in cui si abbia $G_1 \geq 0$, invece di $G_1 > 0$; qui il numero m della condizione 3ª) sarà il massimo numero che rende soddisfatta la disuguaglianza $F_1 - mG_1 \geq 0$ per tutti i punti di C e tutte le possibili coppie (x', y'), supponendo, naturalmente, che tal numero esista.

14. *Per tutte le curve minimum o maximum di cui si è mostrata l'esistenza, vale il teorema di Osgood*, nella stessa forma nella quale lo enunciai, al n. 5 della Nota I, per il caso particolare ivi considerato.

15. Ritornando agli integrali I_C, J_C, vi è luogo a considerare l'eventualità che, invece della $G > \delta > 0$, si abbia $G \geq 0$. In questa ipotesi, i teoremi qui dati non rimangono veri senz'altro; però in casi particolari importanti è possibile ugualmente di giungere ad essi. Così, per non fare che un semplice esempio, nel campo A definito da $y \geq 0$, si stabilisce molto facilmente l'esistenza del minimo o del massimo di $J_C = \int y^{m+n} ds$ per $I_C = \int y^m ds$ costante; e viceversa.

16. Possono anche prendersi in considerazione problemi isoperimetrici in cui trattisi di integrali in numero maggiore di due. Si abbiano gli integrali

$$I_C = \int_C G(x, y, x', y')\, ds ,$$

$$J_C^{(r)} = \int_C \{ f_r(x, y)\, G(x, y, x', y') + M_r(x, y)\, x' + N_r(x, y)\, y' \}\, ds$$
$$(r = 1, 2, \ldots, n),$$

dove G soddisfa alle disuguaglianze (I), e le funzioni f_r, M_r, N_r sono analoghe a quelle dell'integrale J_C. Si supponga che, preso un qualsiasi punto (x_1, y_1) di una curva arbitraria di Γ, si possa sempre condurre per esso un arco appartenente ad A e tale da soddisfare per intero alle uguaglianze $f_r(x, y) = f_r(x_1, y_1)$ $(r = 1, 2, \ldots, n)$. Allora *i teoremi dati sugli estremi di* J_C *per* $I_C = cost$, *si ripetono tal quali relativamente agli estremi di* $J_C^{(1)}$ *per* I_C *e* $J_C^{(r)}$ $(r = 2, 3, \ldots, n)$ *costanti.*

17. I metodi, coi quali si giunge alle proposizioni delle quali ci siamo fino ad ora occupati, hanno un carattere di generalità tale da potersi adoperare con facilità in questioni assai più complesse di quello che non siano gli ordinarii problemi isoperimetrici. Ad illustrazione di ciò, daremo la seguente proposizione: Sia $\varphi(u, v)$ una funzione finita e continua per tutti i valori delle variabili che si hanno da considerare. Si supponga che, preso ad arbitrio un punto (x_1, y_1) di una qualsiasi curva di Γ, si possa sempre condurre per esso un arco interno ad A, tale da soddisfare per intero alla uguaglianza $f(x, y) = f(x_1, y_1)$. Ciò posto,

fra tutte le curve di Γ *che verificano l'uguaglianza*

$$\varphi(I_C, J_C) = 0 ,$$

ve n'è almeno una che rende minimo I_C. *Se poi l'uguaglianza scritta è tale che da essa risulti necessariamente* $I_C <$ *di un numero fisso* (1), *si ha anche il massimo di* I_C, *e si hanno pure il minimo e il massimo di* J_C.

(1) Ciò, per es., si verificherebbe se fosse $\varphi = I_C(1 + J_C^2) - 1$.

Fisica. — *I circuiti superconduttori di Kamerlingh Onnes, e la teoria del magnetismo secondo Ampère.* Nota del prof. Luigi Puccianti, presentata dal Socio Antonio Ròiti.

I. — Il meraviglioso esperimento con cui Kamerlingh Onnes ottenne la permanenza, in un solenoide raffreddato, di una corrente elettrica, senza forza elettromotrice, costituisce anche la fabbricazione reale del *magnete di Ampère.* E tenendo presente che le recenti teorie dei *corpi magnetici* sono in sostanza determinazioni della teoria *elettrodinamica del magnetismo,* mi pare che ormai, per lo stesso *studio fondamentale* del campo e delle azioni magnetiche ed elettromagnetiche, il meglio che si possa fare sia un ritorno ad Ampère.

I vantaggi che se ne ottengono dal punto di vista logico faranno argomento di una prossima pubblicazione, più estesa e diffusa; la presente comunicazione è un semplice saggio.

In questa è da prima dimostrato un teorema su i circuiti di resistenza nulla percorsi da una corrente elettrica che persiste indefinitamente, i quali per brevità chiamerò circuiti di K. Onnes; teorema non legato ad alcuna ipotesi circa la natura del magnetismo. Quindi, adottata la ipotesi elettrodinamica (o delle correnti di Ampère), sono trattate le azioni mutue

1°) di due circuiti elettrici ordinarii;
2°) di un circuito ordinario con uno di K. Onnes;
3°) di due circuiti di K. Onnes;

e si dimostra che la dipendenza dal mezzo ambiente di queste azioni, segue le leggi note rispettivamente per le *azioni elettrodinamiche* (proporzionalità diretta all'induttività magnetica del mezzo), *elettromagnetiche* (indipendenza dall'induttività) e *magnetiche* (proporzionalità inversa all'induttività). Cosicchè i circuiti di K. Onnes figurano, nella teoria elettrodinamica, come vere calamite.

II. — Per non intralciare l'esposizione, che conviene sia concisa, anzi sommaria, è bene fare subito le seguenti avvertenze: in primo luogo, che per il coefficiente di autinduzione ho adottato la notazione $\Lambda_1 = \mathrm{L}\,\mu_1$ (cioè il prodotto del coefficiente puramente geometrico L per l'induttività del mezzo riferita al vuoto μ_1); in secondo luogo, che le quantità vettoriali magnetiche non possono mantenere, nella teoria elettrodinamica del magnetismo, il significato e la denominazione che hanno nella teoria comune, cosicchè alcuni enunciati della seconda parte di questa Nota potrebbero sembrare, a chi ciò non tenesse presente, errori grossolani.

III. *Lemma.* — Consideriamo un circuito ordinario immerso in un mezzo di induttività μ_1 e avente il coefficiente di induzione $\Lambda_1 = L\,\mu_1$, nel quale sia da un opportuno elettromotore mantenuta *sempre costante* una corrente di intensità i; e immaginiamo che esso passi dal mezzo di induttività μ_1 al mezzo di induttività μ_2 in un modo qualsiasi.

Calcoliamo il relativo lavoro meccanico eseguito dalle forze elettromagnetiche.

Nel passaggio, la variazione del coefficiente di autinduzione da $\Lambda_1 = L\,\mu_1$ a $\Lambda_2 = L\,\mu_2$ sarà continua (per quanto nelle configurazioni intermedie Λ non abbia più tale semplice espressione, por essere il mezzo circonvicino non più omogeneo), e nel tempuscolo dt si avrà la variazione, pure infinitesima, $d\Lambda$; cosicchè

$$\varepsilon = -i\frac{d\Lambda}{dt}$$

sarà il valore istantaneo della forza elettromotrice indotta; e, integrando,

$$\int \varepsilon\, dt = -\int i\, d\Lambda\,,$$

e se l'integrazione si estende al passaggio completo,

$$\int \varepsilon\, dt = -i(\Lambda_2 - \Lambda_1) = -L\,i(\mu_2 - \mu_1)\,,$$

la quale, cambiando segno ad ambo i membri e moltiplicandoli per i costante, diviene

$$\int i(-\varepsilon)\, dt = i^2(\Lambda_2 - \Lambda_1) = L\,i^2(\mu_2 - \mu_1)\,.$$

Di cui il primo membro esprime l'energia fornita in più dall'elettromotore in causa del passaggio (risulta positivo se ε ha il segno opposto di i, cioè se la forza elettromotrice indotta si oppone alla corrente), e il secondo membro è il doppio della variazione che nel passaggio risente l'energia intrinseca della corrente.

Una metà dunque di questo èccesso di energia fornito dall'elettromotore non va trasformato in energia intrinseca, e quindi non può che equivalere al lavoro meccanico delle forze elettromagnetiche nel passaggio: lavoro meccanico che avrà dunque il valore

$$\tfrac{1}{2}\, i^2(\Lambda_2 - \Lambda_1) = \tfrac{1}{2}\, L\, i^2(\mu_2 - \mu_1)\,,$$

e risulterà positivo, cioè motore, se è $\mu_2 > \mu_1$ (caso del succhiamento di un corpo più fortemente magnetico del mezzo ambiente); negativo, cioè resistente, se è $\mu_2 < \mu_1$.

Teorema. — Consideriamo ora un simile passaggio per un circuito di K. Onnes, e cerchiamo la variazione che per effetto di induzione ne risentirà la corrente che lo percorre.

Cominciamo da una variazione infinitesima $d\Lambda$ del coefficiente di autinduzione, cui corrisponderà la variazione incognità di per l'intensità della corrente. Osserviamo che, la variazione dell'energia intrinseca risulterà espressa da

$$dE = d(\tfrac{1}{2}\Lambda i^2) = \Lambda i\, di + \tfrac{1}{2} i^2\, d\Lambda$$

che, sommata al lavoro meccanico eseguito dalle forze elettromagnetiche — il quale si può sempre considerare come una variazione di energia di posizione puramente meccanica (per es., sollevamento se motore, abbassamento se resistente di un peso acconciamente congegnato al circuito) — dovrà dare la totale variazione di energia del sistema completo ovvero isolato, cioè zero:

$$0 = \Lambda i\, di + \tfrac{1}{2} i^2\, d\Lambda + \tfrac{1}{2} i^2\, d\Lambda = \Lambda i\, di + i^2\, d\Lambda$$

da cui, riducendo,

$$\Lambda\, di + i\, d\Lambda = d(i\Lambda) = 0$$

e, integrando:

$$i\Lambda = \text{costante}$$

ovvero:

$$i\mu = \text{costante}.$$

E a parole: *Se un circuito di K. Onnes si immerge successivamente in mezzi ambienti diversi, la intensità della corrente che lo percorre acquista, in ciascuno di essi, valori inversamente proporzionali alle rispettive induttività.*

Ciò riesce indipendente da qualsiasi ipotesi sulla natura del magnetismo, perchè si è dedotto dalle leggi dell'induzione e dall'espressione dell'energia intrinseca, che sono verità sperimentali.

IV. — E ora entriamo nei concetti della teoria elettrodinamica del magnetismo. Ciò vale a dire, ci fondiamo sulle leggi elettrodinamiche (azioni di Ampère e fenomeni di induzione prodotti da correnti) nello spazio libero di materia ponderabile; escludiamo dalle nostre ipotesi i poli o masse magnetiche permanenti o temporanee: cioè, non solo il *magnetismo vero* (escluso anche dalla teoria comune), ma anche il *magnetismo libero*; come unico mezzo di produrre e di misurare il campo magnetico consideriamo la corrente elettrica. Per spiegare poi le proprietà magnetiche dei corpi, facciamo la seguente ipotesi:

In ogni mezzo materiale esistono correnti elettriche (sulla cui natura non è qui necessario di fare alcuna ipotesi), le quali, se il mezzo non è magnetizzato, sono distribuite con tale disordine, che con una qualunque linea chiusa di dimensioni finite, è concatenata una intensità di corrente risultante nulla.

Ma quando nel mezzo si trovi un circuito percorso da una corrente elettrica, che diremo *magnetizzante*, la quale per se stessa produce un campo magnetico (campo della *forza magnetizzante* H), allora le correnti del mezzo risentiranno una variazione nel loro andamento, in modo che colle linee di flusso del vettore H (che sono chiuse) sarà concatenata una intensità non altrimenti nulla, cioè la risultante delle correnti di Ampère. Queste produrranno così un nuovo campo magnetico H_A (sempre solenoidale), che si comporrà con quello H.

Intorno al vettore H_A facciamo l'ipotesi (escludendo da questa trattazione i mezzi anisotropi e i ferromagnetici) che esso, in uno stesso mezzo, omogeneo, sia, per grandezza, proporzionale a H, e parallelo ad esso; e, quanto al suo verso positivo, che possa essere: 1°) l'opposto di quello di H (mezzo diamagnetico, correnti di Ampère inverse della magnetizzante); 2°) lo stesso di H (mezzo paramagnetico, correnti di Ampère concordi con la magnetizzante).

Indichiamo con

$$B = H + H_A$$

la *forza magnetica* operante nel mezzo, risultante anzi somma della forza magnetizzante e della forza magnetica delle correnti di Ampère; e poniamo ancora

$$B = \mu H$$

che definisce μ come un numero costante caratteristico del mezzo (< 1 se questo è diamagnetico; > 1 se è paramagnetico), che chiameremo *induttività del mezzo.*

V. — Tale definizione ci impegna a dimostrare subito, che questo μ e quello considerato prima sono la stessa cosa. Per far ciò, basta calcolare, in base all'ipotesi elettrodinamica ora posta, l'energia intrinseca di una corrente elettrica che percorre un circuito immerso nel mezzo di induttività μ, e ritrovare la stessa espressione di prima.

Sia L il coefficiente di autinduzione del circuito nel vuoto; il flusso della *forza magnetica* B concatenato con esso, quando è percorso dalla corrente di intensità i, sarà Li, finchè esso rimane nel vuoto ove, essendo $\mu = 1$, è $B = H$; esso diverrà $L\mu i$, se il circuito colla stessa corrente venga immerso nel mezzo di induttività μ. Un aumento di della intensità porta un aumento $L\mu\, di$ del flusso di *forza magnetica* concatenato: e quindi una forza elettromotrice,

$$\varepsilon = - L\mu \frac{di}{dt},$$

essendo dt il tempuscolo in cui la variazione si compie.

Il lavoro elettrico corrispondente, il quale sarà fornito dall'elettromotore, avrà l'espressione

$$-\varepsilon\, i\, d t = \mathrm{L}\, \mu\, i\, d i$$

che, integrata da zero al valore definitivo della intensità (il quale indicherò pure con i), dà il lavoro totale eseguito per il suo stabilirsi, cioè l'energia intrinseca della corrente

$$\tfrac{1}{2}\, \mathrm{L}\, \mu\, i^2\ ;$$

dunque μ ha ora lo stesso significato che nel precedente *teorema* (III).

VI. — Consideriamo ora due circuiti elettrici ordinarî, cioè percorsi da correnti di intensità mantenuta invariabile: l'intensità del campo di forza magnetica, prodotto da una di esse, risulterà proporzionale all'induttività del mezzo ambiente e così sarà anche delle forze che ne risente l'altro circuito. Si ritrova cioè, nel modo più naturale, la nota legge: *le azioni elettrodinamiche sono direttamenle proporzionali all'induttività del mezzo ambiente.*

Ma se si tratta di un circuito elettrico ordinario, con un circuito di K. Onnes, è manifesto che nel passaggio dal vuoto al mezzo di induttività μ l'intensità del campo prodotto dal primo (in cui la corrente resta invariata) risulta moltiplicata per μ, mentre l'intensità della corrente circolante nel secondo risulta divisa per μ (teorema precedente): cosicchè, infine, *le azioni mutue di circuiti ordinarî con circuiti di K. Onnes sono indipendenti dalla induttività del mezzo.*

Ciò torna a dire che il circuito di K. Onnes risente un'azione che, qualunque sia il mezzo, è determinata dalla sola *forza magnetizzante*; oppure che il *campo magnetico* prodotto da un circuito di K. Onnes non muta di *intensità* nel passaggio da un mezzo ad un altro.

E subito ne discende che l'azione sopra un secondo circuito di K. Onnes, dovendo essere proporzionale all'intensità di corrente che vi circola nel passaggio dal vuoto al mezzo di induttività μ, risulterà cambiata nel rapporto $^1/\mu$; cioè che *l'azione mutua di due circuiti di K. Onnes è inversamente proporzionale all'induttività del mezzo ambiente.*

I circuiti di K. Onnes, sotto questo aspetto, prendono le funzioni delle calamite; le quali non possono essere il punto di partenza, essendo naturalmente la mèta della teoria elettrodinamica del magnetismo.

VII. — Il lettore avrà osservato che io ho avuto cura di mantenere, per i due vettori del campo magnetico, le due notazioni sanzionate dall'uso: B e H.

Invero, la differenza della teoria elettrodinamica dalla teoria comunemente seguìta, consiste nella interpretazione di questi due vettori. B è per la teoria comune, l'*induzione magnetica*, ed è la *forza magnetica* per la teoria elettrodinamica, la quale del resto non ha bisogno di definire un nuovo ente per la induzione. Il significato di *forza magnetica*, nella teoria comune, pertiene invece ad H, insieme con quello di *forza magnetizzante*; mentre la teoria elettrodinamica scinde questi due concetti, riservando ad H il solo significato di *forza magnetizzante.*

Chimica. — *Sulla isomeria degli acidi erucico, brassidinico, isoerucico* ([1]). Nota I di L. Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

È noto che alla formula $C_{22}H_{42}O_2$ appartengono tre acidi: l'*acido erucico*, che si riscontra principalmente nell'olio di colza eterificato colla glicerina, l'*acido brassidinico*, che si ottiene dal precedente per azione dell'acido nitroso, e l'*acido isoerucico*, che si ha pure dall'erucico facendo assorbire a quest'ultimo una molecola di acido iodidrico e poi tornandola ad eliminare con potassa alcoolica. Per l'acido erucico fu già da tempo stabilito che il doppio legame occupa la posizione tra gli atomi di carbonio 13 e 14 a partire dal carbossile: infatti Fileti ([2]) ed anche Fileti e Ponzio ([3]) hanno potuto dimostrare che l'acido nitrico ossida l'acido erucico dando prevalentemente acido nonilico (o pelargonico) e acido brassilico. Si sa inoltre che tale posizione del doppio legame in quest'acido è confermata dal fatto che, facendo ad esso assorbire bromo ed eliminando poi due molecole di acido bromidrico dall'acido dibromoerucico, si ottiene acido behenolico. Ed anche recentemente Jegorow ([4]) col suo metodo per determinare la posizione del doppio legame mediante l'ipoazotide riconferma tale posizione. Siccome il modo di generare l'acido brassidinico dall'erucico è identico a quello per cui si produce acido elaidinico dall'oleico, così è a ritenersi che la configurazione del brassidinico sarà la stessa di quella dell'elaidinico: vi potrà essere solo incertezza nella assegnazione del tipo *cis* o *trans*, come vedremo tosto. Un'altra prova che l'acido elaidinico corrisponde al brassidinico ci è data dalle ricerche di Arnaud e Posternak ([5]), i quali, dimostrarono che se all'acido stearolico ed al behenolico si fa assorbire una molecola di acido iodidrico e poi si sostituisce lo iodio in questi derivati con idrogeno, si ottengono rispettivamente l'acido brassidinico con rendimento soddisfacente.

L'esistenza del terzo acido, l'isoerucico, non è prevista dalla teoria ed ancora non è stato data una spiegazione soddisfacente di ciò.

([1]) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Cagliari.

([2]) Journ. f. prakt. Ch. (2) *48* 78 (1893).

([3]) Gazz. chim. ital. 1893, II, 382

([4]) C. 1913, I, 383. Journ. f. prakt. Ch. (2) *86*, 521 (1912).

([5]) Comptes rendus, *150*, 1130 (1910).

Secondo Ponzio [1] il doppio legame nell' isoerucico occupa la stessa posizione che nell' erucico. Infatti l' acido isoerucico può assorbire due atomi di bromo e poi eliminare due molecole di acido bromidrico per dare acido behenolico; inoltre nella ossidazione con acido nitrico esso dà prevalentemente acido nonilico e acido brassilico.

Se adunque è stato dimostrato che tutti e tre gli acidi $C_{22}H_{42}O_2$:

1) hanno un doppio legame;

2) che questo legame doppio esiste nella stessa posizione della molecola;

3) che tutti tre hanno una catena normale di 22 atomi di carbonio; non si riesce a spiegare teoricamente l'esistenza del terzo acido. Infatti nella nuova edizione del trattato di chimica organica del Meyer e Jacobson si dice al riguardo: « Eine weitere Verfolgung dieser Verhältnisse erscheint von grossem Interesse ». Il caso ci rammenta quello degli acidi cinnamici, pei quali la teoria prevede due isomeri, mentre in pratica se ne conoscono quattro: si tende ora a credere che si tratti di un fenomeno di polimorfismo, per cui uno dei due acidi cinnamici previsti teoricamente sarebbe trimorfo. Torna naturale il pensare ad un fenomeno di dimorfismo per gli acidi erucici.

Noi pertanto abbiamo voluto incominciare a studiare la questione dal lato chimico-fisico per fissare alcuni fatti ed avere un indizio sul da farsi, salvo poi a riprenderla con ricerche di natura puramente chimica se occorrerà.

Fra i metodi di natura chimico-fisica consigliati per riconoscere gli isomeri etilenici nessuno ha dato risultato soddisfacente per gli acidi erucici.

Nello studio della velocità di eterificazione degli acidi non saturi, Sudborough e Gittins [2] trovano che le costanti di eterificazione dell'acido erucico e brassidinico sono rispettivamente $k = 22,2$ e $k = 22,5$. Si riteneva da esperienze compiute cogli acidi maleico, fumarico, mesaconico e citraconico, che il potere assorbente generale per la luce fosse diverso per gli isomeri geometrici [3] e precisamente che maggiore fosse quello della modificazione fumaroide; invece da ricerche di Macbeth, Stewart e Wright [4] appare che il potere assorbente generale degli acidi erucico, brassidinico ed isoerucico sono praticamente uguali. Anche la determinazione del potere rifrangente non ha dato risultato decisivo, poichè i valori trovati per l'acido erucico e pel brassidinico sono rispettivamente 105,00 e 105,02.

Un metodo che in parecchi casi ha dato buoni risultati per determinare la configurazione dei composti etilenici è quello fondato sulla conoscenza del potere rotatorio magnetico delle sostanze. Venne infatti osservato

(1) Gazz. Ch. it. 1904, II, 50.

(2) Ch. Centralblatt, *1909*, I, 1561.

(3) Magini, Journ. Chim. de Phys., *2*, 403 (1904); Stewart, Soc. *91*, 199, 1537 (1907).

(4) Ch. Centralblatt, 1912, II, 86; Soc. *101*, 600 (1912).

che il potere rotatorio magnetico della modificazione malenoide è normale, concorda cioè con quello che si calcola teoricamente, mentre quello della modificazione fumaroide è anormalmente alto. Non ci risulta però che per gli acidi in questione siano state compiute misure al riguardo.

Il metodo crioscopico è finora il più attendibile. In vero l'essere tale metodo fondato sul fatto che, dei due isomeri geometrici, uno fa soluzione solida e l'altro no col relativo composto saturo, mostra che esso è basato su una differenza fisica dei due isomeri, la quale non consiste in una modificazione graduale di una proprietà, ma in un mutamento fondamentale.

Dagli studî di Bruni ([1]) sulle soluzioni solide tra composti saturi da un lato ed i rispettivi derivati non saturi a doppio legame dall'altro, è risultato alla evidenza « nel caso di stereoisomeri *cis* e *trans* a doppio legame etilenico che per ogni coppia, uno di essi, e precisamente la forma *trans*, dà soluzioni solide quando venga sciolta nel corrispondente corpo saturo, mentre la forma *cis* non gode di questa proprietà ». Nelle considerazioni sul contegno reciproco delle sostanze studiate da Bruni egli fa notare che i composti « a doppio legame che dànno soluzione solida coi corrispondenti corpi saturi, hanno tutti punto di fusione più elevato, minore solubilità e sono più stabili dei rispettivi isomeri, che non dànno cristalli misti; e poichè fra i primi si trova l'etere fumarico e fra i secondi l'etere maleico » conclude « che è razionale che ai composti della prima serie si attribuisca la forma fumaroide e a quelli della seconda la malenoide ».

Queste ed altre conclusioni di Bruni, che ora non ci interessano direttamente sono in perfetta armonia con le considerazioni stereochimiche teoriche annunciate più tardi da Pfeiffer ([2]) con le quali questi giunse ad ammettere la stessa struttura ammessa da Bruni per dette sostanze. Si comprende quindi perchè Werner ([3]) e Stewart ([4]) e Jacobson ([5]) considerino il metodo crioscopico come assai proficuo nello studio delle questioni riguardanti la configurazione molecolare delle sostanze: anche nella nuova edizione del trattato di chimica organica di Richter-Auschütz ([6]) la questione delle configurazioni da assegnarsi agli acidi della serie oleica è di nuovo lasciata indecisa.

Pur non volendo attribuire un valore assoluto alle ricerche crioscopiche nello stabilire la configurazione chimica, noi riteniamo che da esse possa derivare un primo criterio, specie quando si tratta della scelta fra due costituzioni prevedibili dalla teoria.

È quanto vedremo in una prossima Nota.

([1]) Bruni e Gorni, Gazz. Ch. it. *30*, I, 55.
([2]) Zeit. f. phys., Ch. *48*, 40 (1904).
([3]) Lehrbuch der Stereochemie, p. 183 (1904).
([3]) Stereochemistry 193, 492, 495 (1907).
([5]) Meyer-Iacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, 2ª ediz., I, 1, 1958
([6]) Edizione 11ª, I, 328.

Chimica. — *Sulla isomeria degli acidi erucico, brassidinico, isoerucico* [1]. Nota II di L. Mascarelli e B. Toschi, presentata dal Socio G. Ciamician.

In questa Nota ci occupiamo del contegno crioscopico dei tre acidi, *erucico-brassidinico-isoerucico*, quando vengono sciolti nell'acido saturo corrispondente, il *behenico* [2].

Le nostre ricerche sono appena iniziate, e noi ci proponiamo di proseguirle; tuttavia ci vediamo costretti a render noti i primi risultati, a causa della partenza di uno di noi da questo laboratorio.

Dei tre acidi, uno solo (l'erucico) è crioscopicamente normale in acido behenico; gli altri due, invece (brassidinico ed isoerucico), mostrano pesi molecolari più elevati del teorico. L'unica previsione che si può trarre da questi risultati, è che (ammessa la stessa posizione del doppio legame in tutti e tre gli acidi) due possono avere configurazione simile; l'altro deve averla diversa. Se riteniamo, con Bruni, che il composto non saturo che fa soluzione solida col relativo composto saturo, è quello di tipo *trans*, l'acido erucico dovrà appartenere al tipo *cis*, e gli altri due al tipo *trans*. Queste conclusioni per quanto riguarda la configurazione dell'acido erucico e del brassidinico (tralasciamo, per ora, l'isoerucico) stanno in perfetto accordo colle proprietà fisiche dei due acidi e con quanto fu già messo in evidenza da Bruni in tutti i casi di isomeria geometrica da lui studiati: cioè, anche qui l'acido a legame doppio (brassidinico) che, allo stato solido si scioglie nel corrispondente acido saturo (behenico), ha punto di fusione più elevato, minore solubilità, ed è più stabile del rispettivo isomero (erucico) che non dà cristalli misti; ciò che è anche in accordo colla regola stabilita da Michael [3], che le forme malenoidi dei composti etilenici fondono più basso, sono più solubili e più volatili che non le corrispondenti fumaroidi.

Dell'acido behenico abbiamo anzitutto determinato la costante crioscopica di abbassamento molecolare, perchè quest'acido non fu ancora impiegato in crioscopia.

Gli acidi da noi usati furono in parte preparati con metodi che accenneremo in un altro luogo; tutti vennero sottoposti a processi di purificazione ripetuta. Essi presentavano i seguenti punti di fusione:

[1] Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

[2] Vedi Nota I in questi Rendiconti, p. 583.

[3] Journ. f. prakt. Chem. (2) *52*, 345 (1895).

acido erucico, squame bianche madreperlacee... pf. 33-34°
" brassidinico, scaglie bianche . . . . " 59-60°
" isoerucico, polvere cristallina . . . . " 52-53°
" behenico, squame bianche lucenti . . " 82-83°

Determinazione della costante crioscopica dell'acido behenico.

L'acido behenico era in bei cristalli lamellari, bianchi (da alcool): esso fondeva, in tubetto, a 82-83°; solidificava, nella provetta crioscopica Beckmann, a 79°,2.

Vi furono sciolti, come corpi presumibilmente normali: naftalina, dibenzile, acido benzoico, *p*-dibromobenzolo, acido oleico, acido elaidinico; tutti vennero prima sottoposti a processi di purificazione. Le determinazioni furon fatte in corrente di idrogeno secco.

Ecco i valori ottenuti:

TAVOLA *A*.

Numero d'ordine	Concentrazione in gr., per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico (Δ)	Costante (k)
	Corpo sciolto: *naftalina* = $C_{10}H_8$ = 128.		
1	1.208	0.425	45.03
2	2.418	0.800	42.35
3	3.675	1.200	41.80
			media 43.06
	Corpo sciolto: *dibenzile* = $C_{14}H_{14}$ = 182.1		
4	1.098	0.275	45.58
5	2.501	0 62	45.13
6	4.112	0.97	42.95
7	5.310	1.24	42.53
			media 44.05
	Corpo sciolto: *acido benzoico* = $C_7H_6O_2$ = 122.		
8	0.971	0.345	43.34
9	1.857	0.66	43.36
10	3.050	1.045	41.80
			media 42.83
	Corpo sciolto: *p-dibromobenzolo* = $C_6H_4Br_2$ = 235.8		
11	1.463	0.29	46.76
12	3.497	0.67	45.19
13	6.794	1.27	44.09
14	8.748	1.565	42.10
			media 44 53

Numero d'ordine	Concentrazione in gr., per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico (Δ)	Costante (k)
	Corpo sciolto: *acido oleico* = $C_{18} H_{34} O_2$ = 282.3		
15	1.229	0.20	45.94
16	2 800	0.445	44.86
17	4.347	0.685	44.49
18	1.585	0.26	46.30
19	3.825	0.63	46.50
			media 45.62
	Corpo sciolto: *acido elaidinico* = $C_{18} H_{34} O_2$ = 282.3		
20	0.945	0.16	47.81
21	2.097	0.36	48.48
22	1.378	0.23	47.12
23	2.762	0.435	44.47
24	4.132	0.655	44.74
			media 46.52

Da questi si calcola come media generale:

1) naftalina, media del valore di k . . . . = 43,0
2) dibenzile, „ „ . . . . . = 44,0
3) acico benzoico „ „ . . . . = 42,8
4) p-dibromobenzolo, media del valore di k = 44,5
5) acido oleico „ „ = 45,6
6) „ elaidinico „ „ = 46,5

media generale k = 44,4

La regola empirica di Raoult [1] darebbe invece:

$$k = 340 \times 0{,}62 = 210{,}8;$$

valore che non concorda con quello trovato sperimentalmente, come del resto succede in molti altri casi.

Applicando la formula di van 't Hoff, ricaviamo il calore di fusione dell'acido behenico, che per un chilogramma di sostanza sarà

$$w = 0.02 \frac{(352.2)^2}{44.4} = 55.87 \text{ calorie}$$

e, per una grammimolecola

$$w = \frac{55.87 \times 340}{1000} = 19.0$$

[1] Compt. rend. *95*, 1030 (1882).

Misure crioscopiche.

Ecco i valori avuti nella determinazione del peso molecolare dell'acido erucico sciolto in acido behenico:

Acido erucico ($C_{22}H_{42}O_2 = 338$) sciolto in behenico:

Numero d' ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare ($k = 44.4$)
25	0.885	0.14	280.8
26	2 023	0.28	320.8
27	3.957	0.55	319.4
28	0.733	0.120	271.2
29	1.845	0.255	321.2
30	3.271	0.420	345.7

Non si può quindi parlare di solubilità allo stato solido tra acido erucico e l'acido saturo ad esso corrispondente: per conseguenza, secondo quanto è stato esposto nella Nota precedente, risulta assai probabile la configurazione *cis* per l'acido erucico.

Acido brassidinico ($C_{22}H_{42}O_2 = 338$) sciolto in behenico.

Numero d' ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare ($k = 44.4$)
31	1.253	0.155	358.8
32	2.727	0.33	366.9
33	4.112	0.49	372.6
34	1.982	0.255	345.2
35	3.954	0.485	362.0
36	6.228	0.720	384.1

Le anomalie, sebbene non molto forti, sono tutte nel senso di avere un peso molecolare più elevato del teorico; ciò che fa ammettere che abbia luogo una certa solubilità allo stato solido tra l'acido brassidinico e il behenico. Quindi acquista probabilità la configurazione *trans* per l'acido brassidinico.

Per ultimo, l'acido isoerucico ci diede i seguenti risultati:

Acido isoerucico ($C_{22}H_{42}O_2$ = 338) sciolto in behenico.

Numero d' ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare (k = 44.4)
37	1.211	0.145	370.8
38	2.389	0.29	365.7
39	3.517	0.40	390.4
40	1.826	0.205	395.5
41	3.601	0.41	390.0
42	5.617	0.64	389.6

Anche l'acido isoerucico dà valori più elevati pel peso molecolare, ciò che è indizio di formazione di soluzione solida e che parla in favore della configurazione *trans* anche per questo acido.

Osserviamo, per ultimo, che i valori del peso molecolare dell'acido erucico in behenico sono di poco inferiori al teorico, mentre quelli del brassidinico e dell'isoerucico sono di poco superiori; quest'ultimo fatto dipende dall'altro che entrambi gli acidi brassidinico ed isoerucico fondono più basso del solvente (acido behenico), cosa già osservata in parecchi casi simili precedenti.

In queste ricerche ci siamo spesso giovati dell'opera del laureando signor Luigi Passuti; di ciò lo ringraziamo sentitamente.

Chimica fisica. — *I coefficienti di temperatura della tensione superficiale in miscele binarie.* Nota di M. Padoa e A. Matteucci [1], presentata dal Socio G. Ciamician.

In una Nota precedente [2] sono stati esposti i risultati di esperienze tendenti a constatare il grado di associazione fra solvente e corpo sciolto, a mezzo della tensione superficiale. Per continuare le ricerche in questo senso, ci sembrò utile di vedere come si comportino dal punto di vista dell'associazione molecolare:

1) le miscele fra due solventi non associati;

2) le miscele fra un liquido associato ed uno non associato;

3) le soluzioni di corpi solidi in solventi non associati.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

[2] M. Padoa e G. Tabellini, questi Rendiconti, 1915, I, 88.

Su tale argomento avevano rivolto la loro attenzione Ramsay e Aston fin dal 1894 ([1]); questi autori esaminarono miscele di benzolo e tetracloruro di carbonio; di toluolo e piperidina; di clorobenzolo e bromuro d'etilene; di cloroformio e di solfuro di carbonio. Le esperienze, fatte col metodo della ascensione capillare, diedero per risultato che le prime tre coppie di liquidi davano dei coefficienti di temperatura della tensione superficiale non inferiori a quelli dei componenti puri, il che stava a dimostrare la mancanza di qualsiasi associazione; nella quarta coppia si aveva un lieve accenno di associazione ([2]). I detti autori dovevano pubblicare ulteriormente i risultati di misure fatte su miscele di un liquido associato con uno non associato; ma per quanto ci risulta, finora, tale pubblicazione non avvenne.

Assai recentemente il Worley ([3]) fece numerose esperienze col medesimo metodo su miscele binarie, specialmente di acqua e fenolo, e di acqua ed anilina, senza però prendere in considerazione i coefficienti di temperatura delle tensioni superficiali; e tenendo conto soltanto dei valori assoluti di dette tensioni. Valendoci dei dati di questo autore, abbiamo calcolato alcuni dei coefficienti di temperatura, ed i valori ottenuti indicano l'esistenza di associazioni sia nell'acqua sia nel fenolo puri, e così ancora nelle miscele di acqua e fenolo, e di acqua ed anilina; inoltre, dai dati del Worley si rileverebbe il fatto singolare dell'esistenza di coefficienti di temperatura negativi per alcune miscele di acqua e fenolo. Riportiamo alcuni dei dati calcolati:

Densità	Temperatura	Tensione superficiale	Costante
	Acqua.		
0,9988	17	72,88	0,90
0,9922	41	69,18	0,83
0,9840	59	66,57	
	Fenolo.		
1,0514	49		1,79
1,0387	66		
	Acqua e anilina.		
1,0011	15	65,76	0,51
0,9978	30	64,51	
	Acqua e fenolo.		
1,002	16	65,85	0,50
0,9955	40	63,80	0,53
0,9827	61	61,66	

([1]) Zeitschrift für Physikalische Chemie *15*, 91.

([2]) Questo almeno ritengono gli autori; ma è bene notare che, per l'imperfezione del metodo di misura, differenze dello stesso ordine di grandezza furono trovate da varî autori per liquidi normali.

([3]) Proceedings of the Chem. Society, 1914, pag. 260.

È da notarsi che le costanti dell'acqua e del fenolo puri risultano qui più basse di quelle da noi osservate; ciò si deve, come rilevammo altrove, al fatto che il metodo delle goccie dà costanti più elevate che non quello dell'ascensione capillare.

Le nostre misure riguardano miscele di benzolo e toluolo, di benzolo e cicloesano, di benzolo e naftalina, e di benzolo e fenolo: il metodo delle goccie, da noi seguìto, sembra dare maggiore costanza di risultati rispetto a quello dell'ascensione capillare. Il tubo d'efflusso aveva un diametro esterno di circa mm. 6; ogni misura qui riportata rappresenta la media di 10 goccie.

I. Benzolo e toluolo:

Benzolo.

Densità	Temperatura	Lung. del capillare corrispond. ad 1 goccia	Peso della goccia	Costante
0,8710	20	mm. 103,8	mg. 30.997	
0,8680	30	» 100,0	» 29,496	2,45
0,8578	40	» 96,0	» 27,988	2,61

La media risulta K = 2,53, che è assai vicina al valore 2,57 di Morgan e Higgins [1].

Toluolo.

Densità	Temperatura	Lung. del capillare corrispond. ad 1 goccia	Peso della goccia	Costante
0 8636	30	mm. 103,0	mg. 30,226	
0,8577	40	» 99,0	» 28,857	2,78
0,8519	50	» 95,0	» 27,526	2,73

Soluzione normale di toluolo in benzolo.

Densità	Temperatura	Lung. del capillare corrispond. ad 1 goccia	Peso della goccia	Costante
0,8723	30	mm. 103,0	mg. 30,529	
0,8664	40	» 99,0	» 29,152	2,52
0.8605	50	» 95,0	» 27,803	2,48

Soluzione doppia normale di toluolo in benzolo.

Densità	Temperatura	Lung. del capillare corrispond. ad 1 goccia	Peso della goccia	Costante
0,8690	30	mm. 103,0	mg. 30,424	
0,8653	40	» 99,0	» 29,116	2,40
0,8591	50	» 95,0	» 27,754	2,50

In queste miscele non si può dire che si manifesti associazione. Si noti che le densità delle miscele hanno valori anormali specialmente per la soluzione normale (superiori a quelli dei componenti); tuttavia non pare che ciò stia in relazione con l'associazione.

II. Benzolo e cicloesano:

Il secondo corpo, allo stato puro, è forse leggermente associato, come dimostrano le seguenti misure, se si ammette come costante normale, col metodo delle goccie, un numero prossimo a 2,60:

[1] Zeitschrift fur physikalische Chemie, 64, 170.

Cicloesano.

Densità	Temperatura	Lung. del capillare corrispond. ad 1 goccia	Peso della goccia	Costante
0,7619	30	mm. 99,5	mg. 25,758	2,13
0,7597	40	" 96,0	" 24,788	2,10
0,7575	50	" 92,5	" 23.830	

Nelle due prime miscele seguenti si riscontra un certo grado di associazione:

Soluzione normale di cicloesano in benzolo.

0,8643	30	mm. 101,0	mg. 29,662	2,11
0,8493	40	" 98,0	" 28,285	2,06
0,8346	50	" 95,0	" 26,968	

Soluzione doppia normale di cicloesano in benzolo.

0.8375	30	mm. 99,0	mg. 28,174	1,89
0,8308	40	" 96,0	" 27,104	1,89
0,8241	50	" 93,0	" 26,068	

Soluzione tripla normale di cicloesano in benzolo.

0,8067	30	mm. 97,0	mg. 26,587	2.40
0,8012	40	" 93,0	" 25,925	2,32
0,8004	50	" 89,0	" 24,225	

Il massimo dell'associazione si presenta nella soluzione bimolecolare; è anche notevole l'esistenza di costanti aventi un valore massimo (cioè più elevato di quello della soluzione precedente e del cicloesano puro), come quelle della soluzione triplo-molecolare.

III. Benzolo e naftalina:

Densità	Temperatura	Lung. del capillare corrispond. ad 1 goccia	Peso della goccia	Costante

Soluzione normale di naftalina in benzolo.

0,8923	30	mm. 103,0	mg. 31,229	1,97
0,8872	40	" 100,0	" 30,152	1,92
0,8828	50	" 97,0	" 29,154	

Soluzione doppia normale di naftalina in benzolo.

0,9134	30	mm. 105,5	mg. 32,681	2,38
0,9080	40	" 102,0	" 31,478	2,37
0,9026	50	" 98,5	" 30,235	

Anche la naftalina, in soluzioni monomolecolari, sembra leggermente associata col benzolo.

IV. Benzolo e fenolo:

Densità	Temperatura	Lung. del capillare corrispond. ad 1 goccia	Peso della goccia	Costante
		Soluzione normale di fenolo in benzolo.		
0,8854	30	mm. 98	mg. 29,487	1,87
0,8823	40	" 95	" 28,481	1,80
0,8795	50	" 92	" 27.517	
		Soluzione 1/4 normale di fenolo in benzolo.		
0,8770	30	mm. 99	mg. 29,505	1,91
0,8709	40	" 96	" 28,419	1,87
0,8647	50	" 93	" 28,348	
		Soluzione mezzo normale di fenolo in benzolo.		
0,8847	20	mm. 98	mg. 29,462	1,27
0,8796	30	" 96	" 28,702	1,29
0,8748	40	" 93	" 27,963	
		Soluzione doppia normale di fenolo in benzolo.		
0,9130	30	mm. 99	mg. 30,716	1,96
0,9076	40	" 96	" 29,612	1,88
0,9040	50	" 83	" 29,596	
		Soluzione tripla normale di fenolo in benzolo.		
0,9299	30	mm. 99	mg. 31,283	1,93
0,9250	40	" 96	" 30,177	1,98
0,9212	50	" 93	" 29,131	
		Soluzione normale di benzolo in fenolo.		
1,0584	38	mm. 109,9	mg. 39,514	1,63
1.0563	48	" 107,4	" 38,562	1,75
1,0548	58	» 105,0	" 37,647	
		Soluzione doppia normale di benzolo in fenolo.		
1,0401	35	mm. 109,5	mg. 38,670	1,66
1,0390	45	" 107,5	" 37,833	1,66
1,0386	55	" 104,7	" 36,969	
		Soluzione tripla normale di benzolo in fenolo.		
1,0253	30	mm. 109,5	mg. 38,136	1,75
1,0225	40	" 107,0	" 37,201	1,63
1,0208	50	" 104,5	" 36,251	

Densità	Temperatura	Lung. del capillare corrispond. ad 1 goccia	Peso della goccia	Costante
		Soluzione 4 normale di benzolo in fenolo.		
1,0091	30	mm. 103,0	mg. 35,320	1,75
1,00 8	40	" 100,5	" 34,355	1,69
1,0035	50	" 98,0	" 33,449	
		Soluzione 5 normale di benzolo in fenolo.		
0,9920	30	mm. 102,5	mg. 34,549	1,71
0,9894	40	" 100,0	" 33,628	1,66
0,9870	50	" 97,5	" 32,726	
		Soluzione 6 normale di benzolo in fenolo.		
0,9744	30	mm. 104,0	mg. 34,435	2;05
0,9700	40	" 101,0	" 33,299	2,00
0,9662	50	" 98,0	" 32,205	
		Fenolo.		
1,0546	45	mm. 105,5	mg. 37,828	2,01
1,0432	55	" 103,0	" 31,550	2,00
1,0318	65	" 100,5	" 35,295	

Riassumiamo nel seguente quadro le medie delle costanti per le varie miscele di benzolo e fenolo, che abbiamo raccolte in °/₀ di molecole:

Miscele molecole °/₀ di benzolo	Costante
100,0	2,53
97,7	1,89
95,5	1,28
91,0	1,83
83,2	1.92
73,6	1,95
52,6	2,02
43,7	1.69
35,0	1,72
26,3	1,69
17,5	1.66
8,7	1,69
0	2,00

Da questi dati si desume che le miscele di benzolo e fenolo sono, in generale, più associate dei componenti puri; è degno di nota il fatto che nelle miscele pressochè equimolecolari la costante assume un valore massimo rispetto alle miscele che contengono maggior quantità di fenolo oppure maggior quantità di benzolo.

Chimica. — *Sul solfato ammonico-magnesiaco* (*cerbolite*). I. *Solubilità, curva ghiaccio, e punto criodratico* [1]. Nota II di G. Porlezza, presentata dal Socio R. Nasini.

Passando ora alle misure di solubilità, relativamente alle ricerche di cui ho dato comunicazione nella mia Nota precedente [2], dirò che esse furono eseguite usufruendo di un termostato regolabile entro pochi decimi di grado e partendo dal solfato doppio già preparato e convenientemente purificato. Venivano preparati due recipienti in modo che venissero contemporaneamente determinate la solubilità a temperatura crescente e quella a temperatura decrescente; l'agitazione veniva eseguita mediante un motore, e si prolungava per 6-8 ore al minimo.

Per parlare tuttavia di solubilità del sale doppio, era necessario di stabilire che esso non si scomponesse a qualche temperatura e conducesse quindi a risultati erronei; bisognava cioè stabilire che il corpo di fondo mantenesse sempre la composizione iniziale. È noto infatti, per le ricerche di Meyerhoffer, che nella soluzione di un sale doppio puro si ha, alla temperatura di trasformazione e nelle sue vicinanze, una scissione, la quale ha in generale per effetto di far rimanere, come corpo di fondo, il sale doppio più uno dei componenti. La ragione di ciò, come è ovvio, vuole ricercarsi nel fatto che la soluzione satura scioglie i componenti in rapporti diversi da quelli coi quali essi entrano a costituire il sale doppio solido. Basandomi su questo, io ho fatto costantemente, per ogni determinazione, l'analisi della soluzione e del corpo di fondo; e per eseguire tali ricerche, operavo nel seguente modo:

a) Per la soluzione: prelevavo una certa quantità di questa dal recipiente tenuto in termostato, e la pesavo. Quindi portavo a secco la soluzione in capsula di platino, calcinavo e pesavo il residuo sotto forma di $MgSO_4$.

b) Per il corpo di fondo: decantavo dal recipiente la soluzione e toglievo poi il sale rimasto, essiccandolo rapidamente fra carta da filtro e completando poi l'essiccamento a moderato calore. Infine prelevavo in crogiuolo di platino una certa quantità del sale e, dopo calcinazione, pesavo il residuo costituito anche qui da solfato di magnesio.

In ambedue i casi pesavo dunque del solfato di magnesio e risalivo poi, col calcolo, alla quantità di sale doppio disciolto o rimasto come corpo di fondo.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Pisa.

(2) Ved. pag. 509.

Come è noto, però, il dosamento del solfato di magnesio può venire influenzato da piccole cause di errore, sia perchè il sale stesso è fortemente igroscopico, sia perchè, elevando troppo la temperatura, esso può subire una parziale decomposizione. Al primo inconveniente ho riparato pesando la capsula o il crogiuolo di platino in un grande pesafiltri di vetro a tappo smerigliato; al secondo ho posto rimedio sciogliendo, dopo la pesata, in acqua il contenuto del recipiente e determinando, mediante acido solforico $\frac{N}{2}$, l'alcalinità della soluzione; infine aggiungevo al risultato della pesata la quantità di SO_3 ricavata da questa determinazione. Mi sono potuto accertare che in questo modo si ottengono risultati assai soddisfacenti, cosa che ritenevo necessaria non solo per la validità generale dei risultati ottenuti, ma anche per stabilire eventualmente piccole variazioni nel corpo di fondo.

Nella tabella che segue riporto nella prima colonna le temperature d'esperienza in gradi C.; nella seconda e nella terza il contenuto in $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$ rispettivamente per 100 gr. di soluzione e per 100 gr. H_2O; nella quarta gli stessi dati espressi in gr. mol. di sale per 100 mol. H_2O. Osservo espressamente che i valori della solubilità ad ogni temperatura rappresentano la media dell'esperienza a temperatura crescente e di quella a temperatura decrescente; aggiungo che, in generale, questi due valori erano vicinissimi, tali anzi da far ritenere che la lieve differenza fosse dovuta a piccoli errori sperimentali.

t	gr. $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$		Mol. $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$ per 100 mol. H_2O
	per 100 gr. H_2O	per 100 gr. soluzione	
0°	11.83	10.58	0.843
10	14.61	12.75	1.041
15	16.27	13.99	1.160
20	17.96	15.23	1.280
25	19.69	16.45	1.404
30	21.71	17.84	1.547
35	23 78	19.21	1.695
40	25.86	20.51	1.843
45	27.98	21.86	1.994
50	30.17	23.18	2.150
55	32.62	24.60	2.325
60	35.17	26.02	2.506
65	37.89	27.48	2.700
70	40.98	29 07	2.921
75	44.52	30.81	3.173
80	48.32	32.58	3.444
90	56.32	36.03	4.013
100	65.72	39.66	4.684

Nella figura vengono riportate le curve di solubilità corrispondenti ai valori segnati nelle prime tre colonne dell'ultima tabella, e di più la curva-ghiaccio dedotta dai valori che ho già esposti; per comodità di confronto ho

riportato anche le curve corrispondenti ai valori dati da Seidell (ho tralasciato di segnare i valori di Tobler, Mulder e Locke, inquantochè la curva di Seidell è basata sulla media dei valori ottenuti da tali sperimentatori) e quella rappresentante i valori di Lothian. Le curve a tratto pieno riproducono i miei risultati, mentre quelle tratteggiate si riferiscono agli osservatori precedenti e sono contrassegnate dalle lettere *S* (Seidell) ed *L* (Lothian).

Già nella scala della figura grande si può vedere come, riportando la curva ghiaccio espressa in gr. di solfato doppio per 100 gr. H_2O, soltanto le curve corrispondenti ai miei valori e a quelli di Lothian incontrino la curva ghiaccio stessa in prossimità del punto crioidratico *C*, mentre la curva di Seidell la incontra molto più in basso; si può dunque dedurre (cosa che già avevo notato in principio) che, come risultava dalle ricerche di Lothian, i valori iniziali della solubilità sono più alti di quanto non avessero dimostrato le esperienze precedenti.

Per rendere più evidente la differenza, e nello stesso tempo per poter dedurre, sia pure con esattezza approssimativa, il valore della temperatura crioidratica (poichè è noto che tale valore si può ricavare anche graficamente dall'intersezione della curva ghiaccio con la curva di solubilità), ho riportato più in grande, nella parte superiore della figura, la curva ghiaccio e le porzioni iniziali delle tre curve di solubilità citate. Si può così ricavare che dalle tre intersezioni si hanno, per la temperatura crioidratica, i seguenti valori:

— 1°.90 dalla cuıva di Seidell
— 2°.45 dalla curva di Lothian
— 2°.40 dalla curva riproducente i miei risultati.

Ricordando che il punto crioidratico da me determinato sperimentalmente è — 2°.34 si può asserire che, per quanto riguarda le mie osservazioni, si ha buon accordo tra il valore ricavato graficamente e quello ottenuto con l'esperienza, in modo da poter ritenere tale fatto come controllo per la validità dei risultati ottenuti.

Aggiungerò pure che la concentrazione corrispondente alla temperatura crioidratica, dedotta dalla rappresentazione grafica, è di 10.75 gr. $(NH_4)_2$ $Mg(SO_4)_2$ per 100 gr. H_2O.

Se la solubilità del sale in discorso si vuole esprimere mediante un'equazione del tipo $S = a + bt + ct^2$, si può adottare la seguente:

$$S = 10{,}55 + 0.2215\ t + 0.000668\ t^2$$

la quale ci dà, con un errore inferiore all'1 % (e, per molti valori, assai minore), la solubilità, tra 0° e 100°, del solfato doppio di ammonio e magnesio espressa in gr. $(NH_4)_2 Mg(SO_4)_2$ per 100 gr. di soluzione.

Come ho già detto, in tutte le misure di solubilità relative al sale doppio in esame ho potuto riscontrare che il corpo di fondo manteneva costantemente la composizione $(NH_4)_2 Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$, giacchè le analisi del corpo di fondo stesso, eseguite nel modo già indicato, non lasciano dubbio a tale riguardo. Le divergenze ottenute nei risultati analitici tra il peso di $MgSO_4$ trovato, e la quantità di questo dedotta dal corpo di fondo prelevato, non hanno infatti mai superato il 0.5 %, il più delle volte mantenendosi assai inferiori. Era dunque già questo un indizio per ritenere che nell'àmbito delle temperature esaminate non dovesse trovarsi alcun punto di trasformazione, tanto più che le curve di solubilità ottenute sono assai regolari e senza deviazioni. Poteva tuttavia darsi che, per circostanze specialissime non prevedibili *a priori*, le variazioni nella solubilità non fossero tali da manifestarsi in un cambiamento sostanziale del corpo di fondo. È anche per questo che ho eseguito ricerche per trovare gli eventuali punti di trasformazione del sale, ricerche le quali formeranno oggetto di una prossima Nota.

Per ora resta dunque stabilita la curva di solubilità del solfato ammonico-magnesiaco, risolvendo così da una parte le incertezze esistenti e dall'altra estendendo fino a 100° le misure. Inoltre, con la determinazione della curva ghiaccio e del punto crioidratico, ho stabilito il controllo delle osservazioni, dimostrandone la validità.

Chimica. — *Sulle amalgame di calcio* [1]. Nota di L. Cambi e di G. Speroni [2], presentata dal Socio R. Nasini.

Le amalgame dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi presentano, come è ben noto, una ricca serie di composti che, sebbene ora rientrino nella vasta classe dei composti fra metalli, ne costituiscono pur sempre uno dei gruppi più interessanti.

Le conoscenze sulle amalgame di Mg, Ca, Sr, Ba, e sui composti relativi, sono di gran lunga più limitate di quelle sulle amalgame dei metalli alcalini. Queste amalgame, dal punto di vista sistematico, dovrebbero costituire un gruppo di transizione a quelle dell'alluminio e dei metalli delle serie impari del III e IV gruppo del sistema.

Queste ultime ci sono note, ed in modo incerto, soltanto in qualche caso; ma sappiamo che per diverse proprietà debbono differenziarsi notevolmente da quelle del I e II gruppo [3].

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore di Milano, diretto dal prof. G. Carrara.

[2] Alludiamo alle amalgame di Al e Ce.

[3] W. Kettembeil, Zeit. anorg. Ch., *38* (1904), 213.

Le ricerche che ebbero maggior portata per il problema della composizione dei composti delle amalgame dei metalli alcalini furono quelle dovute all'applicazione della teoria delle fasi: dai primi tentativi che si ebbero per opera di Kerp (1), alle ricerche di Kurnakow (2) infine alla piena applicazione dell'analisi termica, da parte di Schöller, al sistema Na — Hg (3). Poi E. Janecke riprendeva lo studio del sistema K — Kg (4); e dopo si ebbero le ricerche di Kurnakow e Zukowsky sui sistemi Cs — Hg, Rb — Hg (5), Li — Hg (6).

Pure nel campo dei metalli alcalini, non tutti i dubbi sono ancora risolti. Abbiamo qualche incertezza per alcuni composti: ad es., nel sodio per il composto $Na_{12}Hg_{13}$, accanto a NaHg; quelli del potassio $KHg_9(KHg_{10})$, $K_2Hg_9(KHg_4$ o $KHg_5)$; infine, i composti del cesio (7).

Ricordiamo che le ricerche sulle varie proprietà fisiche di questo gruppo di amalgame, generalmente compiute quando erano assai limitate le conoscenze sui sistemi binari relativi, non ci hanno sinora fornito dati sufficienti per la maggior parte dei composti. Come le ricerche sulle variazioni del calore di formazione (8), sui volumi specifici (9), sul potere elettromotore (10).

Ma i dati che possediamo sulle amalgame dei metalli alcalino-terrosi, ci lasciano completamente incerti su tutti i composti fin qui descritti.

Su questo gruppo di amalgame, le ricerche più importanti sono quelle di Kerp e Böttger (11), i quali applicarono alle amalgame di Sr e Ba il loro metodo della determinazione della solubilità, separando a varie temperature i composti cristallini dalle loro soluzioni sature. Le altre indagini che ci sono note furono pure dirette ad isolare i varî composti, e fornirono spesso risultati non concordanti, sia per le diverse condizioni di esperienza, sia per la difficoltà di esse (12).

(1) Kerp, Zeit. anorg. Ch., *17* (1895), 284; Kerp e Böttger, ibid., *25* (1901).

(2) Zeit. anorg. Ch., *23* (1900), 439.

(3) Zeit. anorg. Ch., *40* (1904), 385.

(4) Zeit. phys. Ch., *58* (1907), 245.

(5) Kurnakow e Zukowsky, Zeit. anorg. Ch., *52* (1907), 416.

(6) Zukowsky, Zeit. anorg. Ch., *71* (1911), 403.

(7) Vedi a proposito le osservazioni di K. Bornermann [Metall., *6* (1909), 242].

(8) Berthelot, Annales (5) 18 (1878) 433.

(9) E. Maey, Zeit. phys. Ch., *29* (1899), 119.

(10) F. Haber e Sack, Zeit. Elektroch., VIII (1902), 245.

(10) M. Sack, Zeit. anorg. Ch., *34* (1903), 337; M. Reuter, Zeit. Elektroch., VIII (1902), 801.

(11) loc. cit., 34 e seg.

(12) Gunz e Férée, Bulletin (3) *15* (1896), 834; *17* (1897), 390; — Gunz e Roederer, Bulletin (3) *35* (1906), 495; — G. Mc. P. Smith e H. Bennet, J. Am. Ch. Soc., *32* (1910), 64.

Le conoscenze sulle amalgame di calcio erano finora limitate ad alcuni prodotti cristallini, su cui si avevano i dati più incerti.

Kerp e Böttger (1), che avevano osservato la difficoltà a produrre le amalgame di calcio, non si occuparono di esse. J. Férée (2) descrisse un'amalgama Ca_3Hg_4, ottenuta concentrando per distillazione nel vuoto amalgame diluite. Appare dubbio che possa trattarsi veramente di un composto Ca_3Hg_4, essendo esso un semplice residuo di distillazione, mentre alla temperatura alla quale operava Férée, tali amalgame hanno una notevole tensione di vapore.

I. Schürger (3) ottenne poi un composto $CaHg_5$; che isolava, in grandi cristalli rombici con spigoli arrotondati, da miscele di mercurio con il 5 % di calcio che avevano reagito a lungo a 220°. Infine Moissan e Chavanne (4) descrissero $CaHg_8$ isolato a temperatura ambiente, in cristalli esagonali, pure da soluzioni di calcio in mercurio (circa al 2 %). Notavano inoltre, questi autori, altri cristalli più minuti, a maggior tenore di mercurio ma di formola non precisabile.

Ai prodotti $CaHg_5$ e $CaHg_8$ possiamo rivolgere l'osservazione già diretta a tutte le ricerche tendenti ad isolare i composti cristallini delle amalgame: la difficoltà cioè di eliminare da essi la soluzione madre. Sono interessanti, a questo riguardo i diversi risultati ottenuti da varî autori con le stesse amalgame, operando la filtrazione o la separazione in modi diversi. Kerp e Böttger ammissero in alcuni casi un'azione decomponente della pressione esercitata sui cristalli nell'operazione di separazione del liquido, come ad es. per il composto KHg_{14} che si trasformerebbe in KHg_{12} (5). E a questo proposito ricordiamo le amalgame di litio: Kerp e Böttger descrissero $LiHg_5$ (6), separato per filtrazione; Mc. Smith, centrifugando, descrisse dapprima $LiHg_4$ (7), poi $LiHg_3$ (8) in accordo con i dati termici di Zukowsky.

In questi metodi di separazione diretta non si tenne poi conto dei fenomeni di miscibilità allo stato solido, che potevano essere presenti fra mercuridi o fra mercuridi e mercurio (9).

Nell' intento di determinare i composti fra calcio e mercurio, e di fissare il loro comportamento, prima di procedere ad altre ricerche su queste amalgame, abbiamo applicato ad esse l'analisi termica.

(1) loc. cit., pag. 32.
(2) Compt. rendus, *127* (1898), 619.
(3) Zeit. anorg. Ch., *25* (1901), 426.
(4) Compt. rendus, *140* (1905), 125.
(5) loc. cit., pag. 8 e 44.
(6) ibidem, pag. 29.
(7) Journ. am. chem Soc., *31* (1909), 799; *32* (1910), 622.
(8) Zeit. anorg. Ch., *74* (1912), 172.
(9) Zukowsky, loc. cit., 403.

Parte sperimentale.

Le amalgame di calcio vennero preparate usando calcio elettrolitico del commercio, che era al 99.8 % come ci dimostrò l'analisi da noi eseguita. Il mercurio era puro, ridistillato.

Dopo un esame preliminare dei varî metodi usati dai diversi autori per la preparazione delle amalgame, adottammo in massima quello di Moissan e Chavanne [1], che semplificammo alquanto. Abbiamo notato che il maggior impedimento alla reazione fra calcio e mercurio è dato appunto dalle tracce di petrolio, olio di vasellina ecc., in cui generalmente si conserva il metallo, che aderiscono alla sua superfice tenacemente.

Tagliammo il calcio in lastrine che pulivamo con un'energica raspatura il metallo veniva pesato poi rapidamente in un pesa-filtro e tagliato, in pezzetti. Così preparato, veniva unito al mercurio secco in una provetta di vetro di Jena che chiudevamo alla lampada.

Come già notarono gli A.A. surricordati, osservammo che la formazione della amalgama si inizia soltanto dopo un'energica agitazione del calcio col mercurio: i frammenti di calcio cominciano così ad amalgamarsi nei loro spigoli, e da allora la reazione procede lentamente da sè con lento svolgimento di calore.

Per le miscele fino al 20 ‰, il processo si compie in 24-36 ore; per quelle più concentrate, si richiede un tempo maggiore: e noi ricorremmo anche al riscaldamento a 150°-200°, che prolungammo per 60-72 ore. Non ostante il riscaldamento, anche a temperature di 250°-300°, le miscele superiori al 60 ‰ di calcio mostrarono di assumere un equilibrio stabile soltanto con estrema lentezza: anche dopo molte ore, si notavano, nella loro massa, dei pezzetti calcio amalgamati, soltanto alla superficie.

Non potendosi raggiungere, come più oltre esporremo, la temperatura di fusione completa di queste miscele a pressione ordinaria, temperatura superiore al loro punto d'ebollizione, per un'indagine più sicura le abbiamo riprodotte concentrando per distillazione amalgame più diluite dal 25 ‰ al 30 ‰.

Preparammo le amalgame da concentrare in un tubo di vetro piegato a gomito che serviva da piccola storta, congiungendo la sua estremità affilata con un collettore: le distillazioni vennero compiute nel vuoto secco, a pressione di 20 mm. circa e a temperature da 300° a 330°.

L'analisi termica delle varie miscele venne compiuta a mezzo di un galvanometro e di una termopila argento-costantana; le temperature inferiori allo 0° vennero determinate con una coppia rame-costantana [2]; le letture

[1] loc. cit., pag. 126.

[2] Entrambe le pile vennero graduate mediante i punti fissi solitamente usati.

vennero compiute direttamente, e controllate anche mediante un galvanometro registratore. La velocità di raffreddamento era di 0°,10-0°,12 per secondo. Le amalgame, durante la misura, vennero mantenute in atmosfera secca di anidride carbonica od azoto: tanto alle temperature superiori, quanto a quelle inferiori allo zero ([1]).

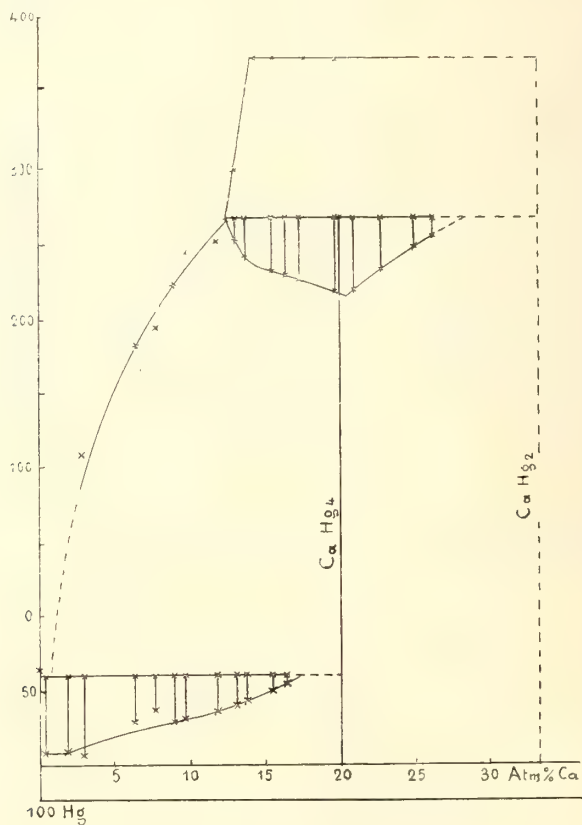
Per le temperature sotto 0° usammo un bagno frigorifero anidr. carbonica solida-alcool metilico: ponemmo la poltiglia frigorifera in un largo tubo di Dewar; e la provetta, in cui era contenuta la lega, era protetta, da un troppo rapido raffreddamento, mediante quattro camicie successive di aria. Le letture vennero spinte fino alla temperatura del miscuglio raffreddante: cioè fino a — 73°.

La composizione delle miscele venne controllata dopo l'analisi termica, analizzando la massa totale della lega adoperata: trattandola con ac. cloridrico diluito e lasciandola reagire per 24-36 ore. La determinazione del calcio per le amalgame diluite venne eseguita volumetricamente, impiegando ac. cloridrico $\frac{n}{10}$; per le più concentrate venne dosato il calcio, precipitandolo come ossalato da un'aliquota della soluzione cloridrica totale. Le deviazioni fra le percentuali alle quali le leghe erano state preparate e quelle risultanti dalle analisi erano generalmente trascurabili, soprattutto per le amalgame dal 2 % in su.

I risultati delle analisi termiche, che riportiamo qui sotto, si riferiscono a 30 gr. di amalgame. Le miscele inferiori 0,6 % ci hanno fornito dati incerti sull'inizio del congelamento. Così pure le miscele dal 3,0 % al 3,8 %, probabilmente per la forte tensione di vapore che raggiunge in esse il mercurio alle temperature prossime al loro punto di fusione.

Come osservammo in una serie di esperienze appositamente condotte le, amalgame di calcio comprese fra il 3,8 % ed il 6 % mostrarono tutte una stessa temperatura di ebollizione, 375°-377°, senza raggiungere la fusione completa. Questo fatto ci ha condotto a riconoscere che esse presentano una stessa soluzione satura, che bolle alla temperatura indicata.

([1]) Alle temperature alle quali operammo, l'anidride carbonica e l'azoto non avevano azione sensibile sulle amalgame.

N.	Ca °/₀ in gr.	Ca °/₀ in atm.	Inizio della cristallizzazione	Eutettico	Durata dell'eutettico	Arresto	Durata dell'arresto	Temperatura di ebollizione
1	0	0	39°,6					
2	0,084	0,48	?	— 40°	500″			
3	0,375	1,82	?	— 42	500			
4	0,630	2,86	109	— 42,5	530			
5	1,38	6,55	184	— 41.5	300			
6	1,65	7,75	195	— 41,5	220			
7	1,98	9,07	225	— 40	330			
8	2,11	9,65	244	— 40,5	300			
9	2,62	11,87	252	— 40	240			
10	2,90	13,0	264	— 40	180	264	30″	
11	3,10	13,81	300	— 41,7	140	264	120	377°
12	3,66	15,48	—	— 40	60	264	120	377
13	3.80	16,37		— 40	—	266	150	377
14	4,06	17,40		—	—	266	150	377
15	4,70	19,80				266	180	
16	5,00	20,86				266	190	
17	5,50	22,55				266	140	
18	6,21	24,80				266	70	
19	6,44	25,63				266	50	
20	8,89	32,81				266	?	

Dato che il metodo termico ci conduceva al composto $CaHg_4$ in luogo di $CaHg_5$, descritto da Schürger, ripetemmo le analisi termiche nel tratto da 15 ai 20 moli di Ca, anche in condizioni diverse; ed in tre serie di esperienze abbiamo ottenuti gli stessi risultati. Confermando che il massimo di arresto si manifesta sempre, in modo sensibile, a percentuali rispondenti a Ca:4Hg.

L'eutettico a — 41° non si manifesta nel tratto dai 17 atom. °/₀ di Ca ai 20 atom. °/₀; ciò potrebbe far supporre la presenza di una miscibilità parziale, allo stato solido, fra $CaHg_4$ e Hg. Un comportamento analogo ha notato anche Schüller, per il composto $NaHg_4$, come si deduce dal suo diagramma.

Non abbiamo per ora proseguito nell'indagine delle amalgame superiori al 9 °/₀ giacchè queste, ottenute come residuo della concentrazione per distillazione, si presentano in masse spugnose che, portate a temperatura superiore ai 400°, non fondono e perdono mercurio e si prestano male all'analisi termica: occorrerebbe fonderle a pressione più elevata.

Riassumendo, nel tratto del sistema Ca — Hg, fino a 33 atomi °/₀ di Ca, all'analisi termica si presenta il composto $CaHg_4$ che fonde, decomponendosi, a 266°: a temperature superiori si ha probabilmente la separazione primaria del composto $CaHg_2$. Le miscele oltre i 14 atom °/₀ di Ca non fondono completamente, a pressione ordinaria; ma raggiungono la temperatura d'ebollizione a 377°.

L'analisi termica adunque non conferma alcuno dei composti, descritti finora, a maggior tenore di mercurio; analogamente, del resto, a quanto si è verificato nei sistemi Na — Hg e K — Hg, nei quali l'analisi termica stabilì composti ad un assai più basso contenuto di mercurio che non quello intravvisto per altre vie [1].

Chiudendo, ricordiamo che il composto $CaHg_4$ si ravvicina a $NaHg_4$; mentre invece i composti, descritti da Kerp e collaboratori, $SrHg_{12}$ e $BaHg_{12}$, richiamano quelli del potassio e cesio, KHg_9 e $CsHg_{10}$. Ritorneremo su questo argomento qnando avremo più sviluppato le ricerche che stiamo compiendo sulle amalgame degli altri metalli alcalino-terrosi.

[1] Ricordiamo anche che Mc. P. Smith [Zeit. anorg. Ch., *88* (1914), 161], ritornando sulle relazioni fra i coefficenti di diffusione dei metalli in soluzione nel mercurio e la facoltà di essi di combinarsi con questo, dedusse alcune costanti dai coefficenti stessi, ammettendo che i metalli alcalini ed alcalino-terrosi diffondano in complessi MHg_n. Per il calcio calcola $CaHg_5$, come per il sodio $NaHg_5$. Osserveremo che le costanti calcolate da Smith, se costituiscono una prova indiretta dell'esistenza di mercuridi di calcio in soluzione, non possono però fornirci alcun dato assoluto sui composti che si separano allo stato solido: in soluzione potrebbero anche aversi equilibrî tra forme diverse di mercuridi.

Chimica-fisica. — *Sul potere elettromotore delle amalgame di calcio* [1]. Nota di Livio Cambi, presentata dal Socio R. Nasini.

Il potere elettromotore delle varie amalgame venne ripetutamente studiato, sia per l'interesse diretto della sua misura, sia per le relazioni fra esso e la struttura delle amalgame solide. Da quest'ultimo lato vennero indagate le forze elettromotrici di pile ad amalgame di sodio [2], di potassio [3] e, soprattutto, di cadmio, zinco, bismuto, stagno, piombo [4].

Il potere elettromotore delle amalgame dei metalli alcalino-terrosi non ci e noto se non in pochi casi riguardanti amalgame liquide assai diluite [5], e non possediamo finora alcun dato per quanto si riferisce ai composti solidi di queste amalgame.

Non intendo qui riandare lo svolgimento della teoria e delle ricerche sul potere elettromotore delle leghe metalliche binarie in rapporto alla natura delle fasi che le compongono: rimando alla letteratura in proposito [6].

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore di Milano, diretto dal prof. G. Carrara.

(2) F. Haber e M. Sack, Zeit. Elektrch., VIII (1902), 245; M. Sack, Zeit. anorg. Ch., *34* (1903) Bd. 37.

(3) M. Reuter, Zeit. Elektrch., VIII (1902), 801.

(4) T. W. Richard e G. Lewis, Zeit. phys. Ch., *28* (1899), 1; H. C. Bijl, Zeit. phys. Ch., *41* (1902) 641; N. A. Puschin, Zeit. anorg. Ch., *36* (1903), 232; W. J. v. Heteren, Zeit. anorg. Ch. *42* (1904), 138; T. W. Richard e H. Wilson, Zeit. phys. Ch., *72* (1910), 129.

(5) M. Le Blanch, Zeit. phys. Ch., *5* (1890), 480; A. Schöller, Zeit. Elektrh., *5* (1898), 259; A. Coehn e W. Kettembeil, Zeit. anorg. Ch., *38* (1904) 198; W. Kettembeil, ibid., 213; H. G. Byers, Amer. Chem. Soc., *30* (1908), 1584; Mc. P. Smith, Zeit. anorg. Ch., *58* (1908), 390.

(6) M. Laurie, Philos. Mag. *33* (1892) 94; W. Ostwald, Lehrbuch, II_1, pag. 906; W. Nernst, Zeit. phys. Ch., *22* (1897), 539; M. Herschkonitsch, Zeit. phys. Ch., *27* (1898), 125; A. Ogg, Zeit. phys. Ch., *27* (1898) 285; F. Haber, Zeit. Elektrh., VIII (1902), 511; N. S. Puschin, loc. cit.; W. Reinders, Zeit. phys. Ch. *42* (1903), 225; M. Sack, loc. cit., pag. 324; Puschin, Zeit. anorg. Ch., *56* (1908), 1.

La discussione teorica completa della quistione venne compiuta da W. Reinders in base alla legge delle fasi ed alla teoria osmotica della pila, stabilendo le condizioni di reversibilità dell'elettrodo costituito dalla lega binaria e dalle soluzioni contenenti entrambi i cationi metallici.

Le ricerche sulla tensione delle leghe vennero finora compiute trascurando l'influenza del componente più nobile: ponendo cioè le varie leghe a contatto di soluzioni contenenti soltanto il catione più elettroaffine. Ciò deve aver portato, in diversi casi, ad una alterazione delle superfici metalliche; e fu certamente causa di errori, come osservava recentemente G. Tammann (Lehrbuch der Metallographie [1914], pag. 338).

Ricorderò a proposito che nel caso delle amalgame dei metalli alcalini od alcalino-terrosi l'influenza della tensione del mercurio è trascurabile, almeno in elettroliti non

Prima di procedere all'esposizione delle esperienze da me compiute, ricorderò che le misure succitate di Haber e Sack, Sack, sulle forze elettromotrici delle amalgame di sodio, e quelle di Reuter sulle amalgame di potassio, non ci offrono se non dati relativamente incerti sui composti più ricchi di mercurio: questi autori deducevano l'esistenza di $NaHg_6$ e KHg_{12}, composti che d'altra parte non vennero confermati dalle ricerche termiche sui sistemi relativi. Invece le ricerche di Bijls sulle amalgame di cadmio costituiscono una delle conferme sperimentali più evidenti della teoria sulle variazioni della tensione delle leghe binarie in rapporto alla loro struttura.

Le misure delle forze elettromotrici delle amalgame dei metalli alcalini od alcalino-terrosi, eccettuati i casi di grandi diluizioni di questi metalli nel mercurio, non si possono compiere in generale in soluzioni acquose, per la loro ben nota reazione con l'acqua.

Haber, Sach e Reuter, per le amalgame di sodio e di potassio usarono un artificio già noto [1]: raffrontarle cioè in soluzioni in alcool metilico di NaOH o LiCl raffreddate a — 80°. A questa temperatura le amalgame di sodio e potassio si mantengono relativamente inalterate a contatto dell'alcool metilico. Alla temperatura di 25° si ebbero le misure più recenti di G. N. Lewis e Ch. A. Kraus [2] sull'amalgama 0,206 °/₀ Na in soluzioni di NaI in etilamina.

Per le amalgame di calcio ho scelto dapprima un metodo consimile a quello di Haber: operando cioè la misura in soluzioni metilalcooliche di $CaCl_2$ raffreddate a — 80°. Avendosi a questa temperatura le amalgame completamente solidificate l'indagine poteva offrire qualche indicazione sui composti che eventualmente si fossero formati alle temperature più basse.

Le amalgame vennero preparate con il metodo descritto nella Nota precedente, e mantenute, prima della misura, per 78-100 ore alla temperatura di 220°. Le misure vennero limitate al tratto del sistema studiato termicamente. L'alcool metilico usato era assoluto; il cloruro di calcio anidro e puro [3]. Le coppie delle serie I e II vennero costruite usando dei tubi ad H del tipo solitamente adoperato. Le soluzioni vennero mantenute, durante la misura, in atmosfera di idrogeno, depurato e secco; e per il riempimento, con esse, degli elettrodi, vennero seguite le norme descritte di W. Isgarischew [4]

anormali, come si può trascurare l'influenza del componente nobile in tutti quei casi in cui esista una grande disparità fra le tensioni dei due metalli (Vedi Reinders, loc. cit., pag. 228).

(1) Dorn e Wöllmer, Wied. Ann., *60* (1897), 468.

(2) Journ. Am. Chem. Soc., *32* (1910), 1459.

(3) Il $CaCl_2$ venne preparato da cloruro cristallizzato: che venne anidrificato e fuso in presenza di cloruro ammonico.

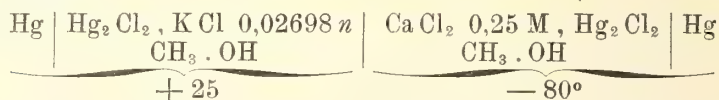
(4) Zeit. Elektrch., *18* (1912), 569.

per gli elettrodi da lui usati ad alcool metilico. Le pile vennero immerse nella poltiglia anidride carbonica solida-acetone, che era contenuta in un largo tubo di Dewar. Dopo che la soluzione aveva assunto la temperatura di — 80°, veniva posta in essa l'amalgama. Il contatto con l'amalgama venne stabilito mediante una punta di platino che veniva immersa completamente nella massa della lega (30 gr. per ogni misura). Le misure vennero compiute col metodo di compensazione, usando come campione una coppia a cadmio, tarata, ed uno o due accumulatori (in serie).

Le amalgame di calcio diluite mostrarono anomalie simili a quelle osservate da Haber e Sack per le amalgame di sodio: nel caso attuale osservai però valori assai più costanti; essi oscillarono sempre entro 0,08 Volta (nel sodio si hanno oscillazioni che possono raggiungere fino 0,5 Volta). Le amalgame oltre i 10 at. % di Ca dettero valori quasi costanti o costanti; la forza elettromotrice cresceva lentamente e si mantenne infine costante per 1 ora circa. Le misure vennero in ogni caso prolungate per un periodo di 2-3 ore. I dati riportati nelle tabelle I e II si riferiscono a due serie distinte di prove, e riportano i valori massimi osservati.

Per stabilire le tensioni (ε_H) delle varie amalgame di calcio, ho determinato il potenziale dell'elettrodo Hg | Hg_2Cl_2, $CaCl_2$ 0,25 M, $CH_3.OH$ |, usato costantemente nelle due serie di pile, accoppiandolo con l'elettrodo Hg | Hg_2Cl_2, KCl 0,02698 *n*, $CH_3.OH$ |, $\varepsilon_H = + 0,288$ a 25°, di Isgarischew [1].

La coppia

$$\underbrace{Hg \mid \begin{matrix} Hg_2Cl_2, KCl \; 0{,}02698\,n \\ CH_3.OH \end{matrix}}_{+25} \Bigg| \underbrace{\begin{matrix} CaCl_2 \; 0{,}25\,M, Hg_2Cl_2 \\ CH_3.OH \end{matrix} \mid Hg}_{-80^\circ}$$

ha fornito $\varepsilon = - 0,070$. Da questo valore si deduce, per Hg | Hg_2Cl_2, $CaCl_2$ 0,25 M, CH_3OH | a — 80°, $\varepsilon_H = + 0,358$, in via approssimata trascurandosi il potenziale fra le due soluzioni metilalcooliche (compresovi l'effetto termoelettrico, essendo i due strati liquidi a temperature diverse) [2]. Data però la grandezza dei potenziali misurati e lo scopo comparativo delle misure, tale approssimazione può essere sufficiente.

Nella tabella III ho riportato le forze elettromotrici di coppie aventi ad elettrodo normale costante l'elettrodo 0,1 *n* KCl, a calomelano, che si trovava a temperatura ambiente: in questa tabella i valori ε_H sono pure approssimati, trascurando la differenza di potenziale fra le due soluzioni. Si ha però una concordanza soddisfacente, data la natura delle leghe studiate, con i valori ε_H delle serie I e II.

(1) loc. citato. L'elettrodo venne preparato nel modo descritto dall'autore.

(2) Per l'effetto termoelettrico fra soluzioni vedi: W. Nernst [Zeit. phys. Ch., *4* (1889) 169]; W. Duane [Zeit. Elektr. Ch., III (1897), 164]; le osservazioni di Th. W. Richards, Zeit. phys. Ch., *24* (1897), 48] che pure lo ha trascurato in diverse misure.

$Ca_x Hg_y$ | $CaCl_2$ 0,25 M $CH_3.OH$ | $CaCl_2$ 0,25 M, Hg_2Cl_2 $CH_3.OH$ | Hg

— 80°

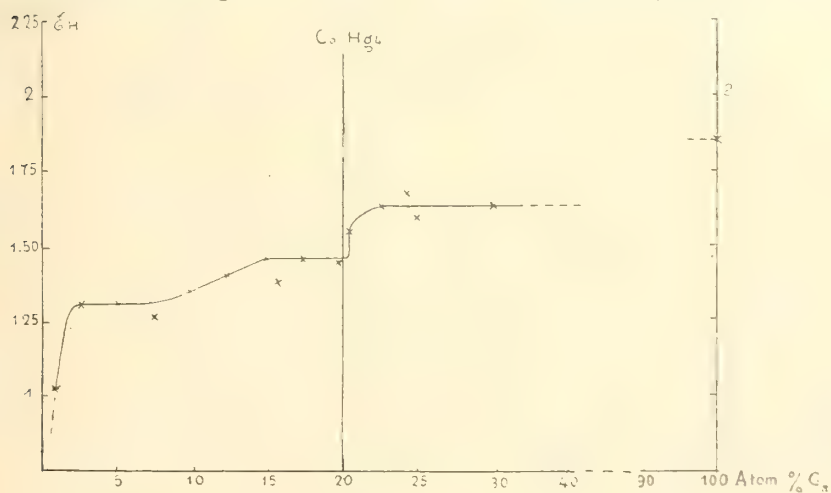
N.	% Ca atomi	% Ca gr.	F.E.M.	ε_H
1	1	0,25	— 1,373	— 1,025
2	2,5	0,51	— 1,661	— 1,303
3	5	1,06	— 1,702	— 1,344
4	10	2,17	— 1,672	— 1,314
5	12,5	2,77	— 1,757	— 1,399
6	15	3,40	— 1,820	— 1,462
7	17,5	4,06	— 1,815	— 1,457
8	20	4,75	— 1,796	— 1,438
9	25	6,24	— 1,948	— 1,598
10	30	7,90	— 2,019	— 1,661
11	100	100	— 2,194	— 1,836

N.	% Ca atomi	% Ca gr.	F.E M.	ε_H
1	5	1,06	— 1,674	— 1,316
2	7,5	1,60	— 1 616	— 1,258
3	10	2,17	— 1,708	— 1,350
4	12,5	2,77	— 1,753	— 1,395
5	15	3,40	— 1,812	— 1,454
6	17,5	4,06	— 1,812	— 1,454
7	20	4,75	— 1,804	— 1,446

$Ca_x Hg_y$ | $CaCl_2$. 0,25 M $CH_3.OH$ | KCl 0,1 *n*, Hg_2Cl_2 H_2O | Hg

— 80°   + 16°

N.	% Ca atomi	% Ca gr.	F.E.M.	ε_H
1	15,8	3,80	— 1,720	— 1,393
2	20,5	4,80	— 1,863	— 1,526
3	22,5	5,50	— 2,007	— 1,670
4	24,25	6,00	— 2,007	— 1,670
5	100	100	— 2,232	— 1,895

Il diagramma seguente riunisce i valori ε_H ottenuti [1]:

[1] L'elettrodo a calcio metallico (a — 80°) ha presentato qualche difficoltà alla misura per il contatto: le misure riportate si riferiscono ad elettrodi costituiti da un regoletto

Il diagramma pone nettamente in evidenza la variazione brusca della tensione a 20 °/₀ at. di Ca con un aumento di circa 0,2 Volta: cioè indica la presenza di una nuova fase solida oltre questa percentuale, in accordo con i dati dell'analisi termica precedentemente esposti, confermando la presenza del composto $CaHg_4$. Nel tratto invece dai 10 ai 15 at. °/₀ si nota pure un'altra variazione della tensione di circa 0,14 Volta, per quanto in modo meno netto: ciò indicherebbe un composto diverso da $CaHg_4$ nel tratto da 0 a 10 at. °/₀ ($CaHg_9$). L'analisi termica però non presenta questo composto: potrebbe forse darsi che la sua temperatura di formazione fosse vicina a quella eutettica (— 41°), in modo che i due arresti si siano sovrapposti.

Si deve però tener presente che nel campo delle amalgame diluite di sodio, potassio, si hanno frequenti anomalie nelle forze elettromotrici a temperatura di — 80°. Queste amalgame allo stato solido si presentano con tensioni non costanti, più nobili di quello che non richiederebbe il composto del metallo alcalino in esse contenuto. Haber e Sack ammisero la formazione di uno strato superficiale ricoprente (*Deckschit*) di mercurio solido. A — 80° non è affatto scomparsa la tendenza a reagire con l'alcool metilico del sodio, calcio e loro amalgame [1]; si ha soltanto una diminuzione della velocità di reazione. Questa tendenza deve condurre ad una decomposizione alla superfice dell'elettrodo, producendo fenomeni di passività. Questa influenza è tanto più manifesta (Haber e Sack), quanto maggiore è la quantità di mercurio libero nella amalgama [2].

Per queste ragioni l'interpretazione dell'anomalia qui manifestata non può per ora essere fatta in modo assoluto; e sto estendendo le misure del potere elettromotore delle amalgame qui discusse, in solventi diversi e a diverse temperature.

La quistione della tensione delle amalgame dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi è ancora uno dei problemi discussi di questo gruppo di leghe. Mc. Smith, studiando le tensioni di amalgame diluite, *equiatomiche*, ottenne

---

di Ca, la cui estremità era immersa in un blocchetto di mercurio solidificato, in cui pure era immersa una punta di platino. Il calcio era stato prima amalgamato nella estremità immersa dibattendolo in un tubetto chiuso con una goccia di mercurio: con questo metodo ottenni i valori massimi riportati che si mantennero a — 80° per 15 ore.

Il valore medio $\varepsilon_H = -1,867$ è assai inferiore a quello calcolato da Wilsmore, dal calore di formazione del $CaCl_2$ applicando la regola di Thomson: $\varepsilon_H = -2,56$. Ma anche nel magnesio troviamo una tale discordanza con il dato sperimentale: W. Kristiakowsky (loc. cit., pag. 116) ottenne $\varepsilon_H = -1,59$ a 18° rispetto a soluzioni acquose di sali di Mg; Neumann aveva misurato — 1,52; invece Wilsmore calcolava — 2,54 [Zeit. phys. Ch., *35* (1900), 318].

(¹) Nernst, Theoretische Chemie V Auf., pag. 691

(²) Per i fenomeni di polarizzazione di elettrodi metallici richiamo le osservazioni di W. Kristiakowsky [Zeit. Eletkch., *14* (1908) 113].

la serie — Li, Ca, K, Rb, Cs, Na, Sr, Ba [1]. Ossia — Li, K, Rb, Cs; — Ca, Sr, Ba. Si avrebbe quindi una inversione nella serie delle tensioni, passando dai metalli alle loro amalgame.

Questi dati confermano quanto già Coehn e Kettembeil [2] avevano osservato sulle tensioni elettrolitiche di formazione delle amalgame di Ca, Sr, Ba dalle soluzioni sature dei cloruri; cioè: Ca, 2,10 Volta; Sr 1,83; Ba 1,62 [3].

Limitandomi per ora ad un confronto fra il sodio ed il calcio, a proposito delle osservazioni di Smith, ricorderò che il valore massimo della tensione del composto $NaHg_4$ verso la soluzione metilalcoolica di $NaOH$ a — 80° è, secondo Sack [4] (in base ad H = 0), — 1,76.

A — 80° abbiamo quindi $NaHg_4$ | $NaOH$ 1 *n*, CH_3OH | : ε_H = — 1,76; e $CaHg_4$ | $CaCl_2$ 0,25 M, $CH_3.OH$ | : ε_H = — 1,45 (in media), mentre il sodio e il calcio verso le stesse soluzioni, ed alla stessa temperatura, hanno rispettivamente le tensioni (ε_H) di — 2,63 [5] e — 1,87.

Ciò può apparire in contraddizione con i dati di Mc. Smith ma egli osservò soluzioni diluite e da esse non si può trarre alcun dato riguardante i rapporti fra le tensioni dei composti solidi, che non possono essere manifestate se non dalle soluzioni sature di essi.

Sulle tensioni di soluzioni diluite equimolecolari debbono influire, in generale, i valori della tensione dei composti solidi e le variazioni di questa con la diluizione, variazioni che saranno anche in relazione con la solubilità dei varî mercuridi.

Gli argomenti qui adotti mostrano l'interesse ad una revisione del potere elettromotore delle amalgame dei metalli alcalini rispetto anche a quello dei metalli stessi, e di una estensione delle misure per quelle degli alcalino-terrosi. È mio intento stabilire per questa via anche le variazioni di energia nella loro formazione.

(1) Zeit. anorg. Ch., *58* (1908), 831.
(2) Zeit. anorg. Ch., *38* (1904), 199.
(3) La differenza è tanto più notevole, in quanto le tre soluzioni sature hanno i rapporti : 6,4 *n* : 3,3 : 1,7 (Coehn e Kettembeil).
(4) Sack, loc. cit., pp. 346-348.
(5) Reuter, loc. cit., pag. 808.

Chimica biologica. — *Ricerche sulla arginasi* (¹): *la distribuzione della arginasi nell'organismo e nella serie dei vertebrati.* Nota II del dott. Antonino Clementi, presentata dal Socio L. Luciani.

Dato l'alto interesse fisiologico che presenta la conoscenza della distribuzione dell'arginasi nelle diverse classi dei vertebrati, e data la mancanza assoluta di notizie in proposito, ne ho intrapreso e condotto a termine la ricerca sistematica, ottenendo i risultati che qui sinteticamente sono riassunti.

Tecnica. — Nelle mie ricerche ho adoperato, in tutto, da 40 gr. a 50 gr. di arginina. Per preparare l'arginina, si ricavarono, da 12 kgr. circa di seme di canapa, 700 gr. di edestina; questa fu idrolizzata bollendola in diverse porzioni con acido solforico al 25 %, per 14 ore circa, in apparecchio a ricadere; dalla sostanza, idrolizzata seguendo il metodo di A. Kossel e Kutscher (²) colle modificazioni che si adoperano nell'Istituto di fisiologia di Heidelberg.

(¹) Ricerche eseguite nell'Istituto di fisiologia dell'Università di Heidelberg, diretto dal prof. Albrecht Kossel.

(²) Kossel A. und Kutscher, Zeitschr. f. Physiol. Chemie, Bd., 31, pag. 165 (1900), furono preparate le base esoniche, separando l'arginina dalla lisina e dall'istidina. L'arginina, così ottenuta in forma di carbonato, veniva purificata trasformandola prima in picrato, trasformando poi il picrato in solfato, il solfato, nuovamente in carbonato, il quale così si otteneva chimicamente puro allo stato cristallino; esso veniva allora utilizzato nelle esperienze, avendolo prima sottoposto alle seguenti manipolazioni: La quantità di carbonato di arginina da adoperare veniva ogni volta sciolta in pochi centimetri cubi di acqua distillata; a questa si aggiungeva, in leggero eccesso, barite; si riscaldava per pochissimi istanti fino a 50° per facilitare la precipitazione del carbonato di bario; subito dopo, con acido solforico diluito, veniva precipitato l'eccesso di barite. Il precipitato di solfato di bario, così formatosi, veniva filtrato e più volte accuratamente lavato con acqua; il filtrato, acido per H_2SO_4, veniva neutralizzato esattamente alla carta di laccamuffa con Na OH: e la soluzione di solfato di arginina esattamente neutrale così, ottenuta, veniva diluita fino a un volume perfettamente noto (100 ccm.). In dieci centimetri cubici della soluzione veniva fatta una determinazione di azoto col metodo di Kjeldahl e una determinazione dell'azoto aminico secondo il metodo di Sörensen; e in questo modo veniva calcolata la quantità di arginina contenuta in dieci centimetri cubi. Ogni ricerca veniva condotta nel modo seguente: dieci o più centimetri cubi di solfato di arginina, esattamente misurati, venivano mescolati, in un piccolo Erlenmeyer, con pochi centimetri cubici di estratto e di succo ottenuto con la pressa di Buchner, i quali erano anche perfettamente misurati; e, dopo aggiunta di circa cinque centimetri cubici di toluolo, venivano posti in stufa a 37° per un tempo determinato.

Come prova di controllo serviva l'identica quantità di estratto o di succo pressato, la quale veniva mescolata con dieci centimetri cubi d'acqua distillata; e, dopo aggiunta di cinque centimetri cubi di toluolo, contemporaneamente veniva posta a digerire in stufa. Dopo un certo tempo, le due prove venivano portate via dalla stufa, liberate dal toluolo mediante filtrazione, e il filtro veniva accuratamente lavato con una quantità possibil-

1ª Serie di ricerche. — I risultati ottenuti nella prima serie di ricerche, in cui ho ricercato l'arginasi nel fegato delle diverse classi di vertebrati, sinteticamente si possono così riassumere:

1) *Mammiferi.* — Tra i mammiferi sono stati oggetto di esperienza il cane, il bue, il maiale, e la cavia. Nell'estratto di fegato dei mammiferi, l'arginasi, ricercata mediante il metodo titrimetrico, si mostrò sempre presente. La sua azione era intensa, poichè la quantità di arginina scomposta non andò mai al disotto del 50 %, e raggiunse una media oscillante tra il 70 e l'80 %.

2) *Uccelli.* — Tra gli uccelli sono stati oggetto di esperienza il *Gallus domesticus*, la *Columba livia*, la *Turtur turtur*, la *Fringuilla cloris*. Negli estratti di fegato degli uccelli, l'arginasi, ricercata col metodo titrimetrico, in nessun caso si mostrò presente.

Lo stesso risultato si ottenne anche quando la reazione del mezzo fu artificialmente resa alcalina.

3) *Rettili.* — Tra i rettili furono oggetto di esperienza, nell'ordine dei Sauri, la *Lacerta agilis* e l'*Anguis fragilis*; nell'ordine degli Ofidii la *Coronella austriaca*; nell'ordine dei Cheloni, l'*Emis europae.*

Negli estratti di fegato dei sauri e degli ofidii, l'arginasi, ricercata col metodo titrimetrico, fu trovata sempre assente. Solo negli estratti di fegato dei Cheloni, l'arginasi fu trovata presente. Questi stessi risultati si ottennero anche quando l'azione del fermento si svolse a temperatura dell'ambiente.

4) *Anfibî.* — Tra gli anfibî sono state oggetto di esperienza la *Rana aesculenta* e la *Rana temporaria.*

Negli estratti di fegato di rana, l'arginasi, ricercata col metodo titrimetrico, fu trovata sempre presente.

Il per cento dell'arginina scomposta era approssimativamente uguale a quello dell'arginina scomposta per azione del fegato dei mammiferi. Per prolungata azione di alcool concentrato, l'arginasi del fegato di rana viene danneggiata nell'intensità della sua azione.

5) *Pesci.* — Tra i teleostei furono oggetto di esperienza il *Barbus fluviatilis*, la *Perca fluviatilis*, l'*Abramis brama*; e tra i selacei, la *Torpedo ocellata* e la *Raia clavata.*

---

mente piccola di acqua distillata. Le soluzioni così ottenute, quasi sempre leggermente colorate, venivano esattamente neutralizzate, nel caso in cui non lo erano, alla carta di laccamuffa e di azolitmina; solo quando queste operazioni erano finite, si procedeva alla titolazione al formolo, la quale veniva proseguita fino al colore rosso-vivo della fenolftaleina (terzo stadio di Sörensen). La soluzione di controllo era rappresentata da una quantità di acqua distillata, precedentemente bollita, uguale al volume della soluzione che si analizzava. La titolazione delle soluzioni cui era aggiunto il formolo, veniva eseguita con idrato di sodio $\frac{n}{5}$.

Negli estratti di fegato di pesce, l'arginasi, ricercata col metodo titrimetrico, fu trovata presente, sia nei selacei, sia nei teleostei.

Nelle ricerche su accennate fu adoperato sempre estratto acquoso di fegato, e fu utilizzato sempre il metodo titrimetrico. Per stabilire con assoluta sicurezza la mancanza dell'arginasi nel fegato degli uccelli, fu eseguita una esperienza in cui fu adoperato succo, ottenuto con la pressa di Buchner da fegato di gallina e l'arginasi fu ricercata col metodo titrimetrico. In un'altra esperienza fu adoperato succo ottenuto con la pressa di Buchner da fegato di gallina, e l'azione dell'arginasi venne ricercata seguendo il metodo di Kossel e Dakin. Sia nella prima, sia nella seconda esperienza, si ottennero risultati concordanti, si trovò cioè assente l'arginasi.

2ª Serie di ricerche. — I risultati ottenuti nella seconda serie di ricerche eseguite negli altri organi delle diverse classi di vertebrati, si possono sinteticamente così riassumere:

1) *Mammiferi.* — Negli estratti acquosi di reni, mucosa intestinale e milza di vitello, cane e cavia, come pure negli estratti di placenta umana e nel siero di sangue di cane, l'arginasi, ricercata col metodo titrimetrico, si trovò sempre assente.

2) *Uccelli.* — Negli estratti acquosi di milza, mucosa intestinale e muscoli degli uccelli, l'arginasi, ricercata col metodo titrimetrico, fu trovata assente; invece, negli estratti acquosi di reni degli uccelli, in tutti i casi esaminati, l'arginasi fu trovata sempre presente, sebbene l'intensità della sua azione si mostrasse variabile nei diversi casi.

3) *Rettili.* — Negli estratti acquosi di reni e d'intestino dei rettili, l'arginasi, ricercata col metodo titrimetrico, si mostrò assente.

4) *Anfibî.* — Negli estratti acquosi di ovarî di testicoli, di reni, di muscoli di rana, l'arginasi fu trovata sempre assente.

5) *Pesci.* — Negli estratti acquosi di muscoli ed ovarî e reni dei teleostei l'arginasi fu trovata assente.

Come si vede, fra gli estratti degli organi esaminati nelle diverse classi di vertebrati (non considerando il fegato), solo negli estratti dei reni degli uccelli fu riscontrata la presenza dell'arginasi. Poichè da Kossel e Dakin, nel succo, ricavato con la pressa di Buchner dai reni dei mammiferi, fu riscontrata la presenza dell'arginasi, io ho creduto necessario di eseguire come controllo le due seguenti esperienze:

In una prima esperienza, alquanto succo, preparato con la pressa di Buchner dai reni di vitello, fu posto ad agire sul solfato di arginina; e col metodo titrimetrico fu ricercata l'arginasi. Questa fu trovata presente: ma l'intensità della sua azione era molto bassa. In un'altra esperienza, una corta quantità di estratto di reni di vitello fu fatta agire sopra carbonato di arginina, e l'arginasi fu ricercata col metodo di Kossel e Dakin. L'arginasi fu trovata assente.

Le conclusioni a cui mi conducono le mie ricerche sono le seguenti:

1) I risultati che nella ricerca dell'arginasi si ottengono mediante l'uso del mio metodo titrimetrico applicando la titolazione al formolo coincidono, nelle linee fondamentali, con i risultati che si ottengono mediante l'uso del metodo della precipitazione al nitrato d'argento di Kossel e Dakin.

2) Nella serie dei vertebrati, l'arginasi è presente nel fegato dei mammiferi, degli anfibî e dei pesci; manca nel fegato degli uccelli e della maggior parte dei rettili.

3) L'arginasi è presente anche nei reni dei mammiferi. Però, mentre l'arginasi epatica si riscontra sia negli estratti acquosi sia nel succo ricavato con la pressa di Buchner, l'arginasi dei reni dei mammiferi non si può ricavare con la semplice estrazione acquosa.

4) Ugualmente l'arginasi si mostra assente, ricercata col metodo titrimetrico, negli estratti acquosi della milza, mucosa intestinale, muscoli dei mammiferi, come pure negli estratti acquosi degli stessi organi degli uccelli, anfibî, rettili e pesci.

5) I reni degli uccelli rappresentano l'unica eccezione di fronte ai reni e ad altri organi (fegato escluso) dei rimanenti vertebrati, poichè, analogamente all'arginasi del fegato dei mammiferi, anfibî e pesci, l'arginasi dei reni degli uccelli è presente anche negli estratti acquosi degli organi medesimi.

Di questi fatti, due meritano speciale considerazione, poichè sono in evidente rapporto colla funzione dell'arginasi nell'organismo:

1) *La mancanza dell'arginasi nel fegato di quei soli vertebrati, presso i quali il fegato elabora acido urico al posto dell'urea* (*cioè a dire uccelli e rettili*); *e la presenza di essa in tutti i rimanenti vertebrati, presso i quali il fegato elabora urea* (*cioè a dire mammiferi, anfibi e pesci*).

2) *La presenza dell'arginasi nei reni dei mammiferi, ma la impossibilità di ottenerla colla semplice estrazione acquosa del tessuto renale anche delle altre classi dei vertebrati, con l'unica eccezione rappresentata dai reni degli uccelli, nel cui estratto acquoso l'arginasi è presente.*

A questi due fatti singolari, che si riscontrano nello studio della distribuzione dell'arginasi nelle diverse classi dei vertebrati, fanno riscontro due importantissime anomalie del ricambio catabolico dell'azoto. Infatti, nel fegato di quei soli vertebrati (uccelli e maggioranza dei rettili) in cui, al *posto dell'urea viene elaborato acido urico*, l'arginasi è assente; questo fatto rappresenta la dimostrazione di natura biologica, che finora ci mancava, della partecipazione effettiva dell'arginasi, nel fegato dei mammiferi (anfibii e pesci), alla elaborazione dell'urea. La presenza, d'altra parte, dell'arginasi nei reni degli uccelli (in condizioni diverse che nei reni dei mammiferi),

contemporanea alla assenza di essa nel fegato dei medesimi, ci illumina sul *determinismo fisiologico della formazione dell'acido orniturico*, che, come risulta dalle ricerche di Jaffè [1] tra i prodotti catabolici dell'urina di questi vertebrati occupa il posto dell'acido ippurico; infatti, l'ornitina necessaria alla formazione dell'acido orniturico non si può originare che dalla scissione idrolitica della molecola dell'arginina: la scissione idrolitica dell'arginina per opera dell'arginasi avviene nell'organismo dei mammiferi principalmente nel fegato, dove l'ornitina formatasi subisce subito la desaminazione [2], e in minima parte nei reni; negli uccelli, invece, la scissione idrolitica dell'arginina, non potendo avere luogo nel fegato (dove l'arginasi manca) deve evidentemente avvenire, in principal luogo, nei reni; qui l'ornitina formatasi, viene subito legata dall'acido benzoico che si trova eventualmente presente, e apparisce nell'urina in forma di dibenzoilornitina o acido orniturico.

Io credo che noi ci troviamo di fronte a dei fatti di natura biologica, che finora erano sconosciuti, i quali tendono a dimostrare indirettamente che questo fermento partecipa attivamente all'intimo meccanismo dei fenomeni del ricambio catabolico dell'azoto dell'organismo animale, e lo fanno perciò assurgere tra i fermenti dell'organismo, a un posto di importanza fisiologica di prim'ordine.

Ecologia vegetale. — *Di uno speciale tipo di isolatore per evitare la fecondazione incrociata nelle barbabietole madri.* Nota di O. Munerati, presentata dal Socio R. Pirotta.

Mentre mi riserbo, con i miei colleghi dottori G. Mezzadroli e T. V. Zapparoli, e con la scorta dell'abbondante materiale di osservazione raccolto alla R. Stazione Sperimentale di bieticultura, di esaminare il problema — di una sostanziale importanza dal punto di vista della selezione — se per la barbabietola da zucchero il principio della selezione individuale [3]

[1] Jaffè, Berichte der deutsche Chemische Gesellschaft, *10*, 1925 (1877); *11*, 401 (1878).

[2] Tompson, Journal of physiology, voll. *32*, 137 (1905); *33*, 106 (1996).

[3] Dalla grandissima maggioranza degli sperimentatori e dei selezionatori, l'autofecondazione nella barbabietola è considerata come causa di degenerazione del tipo.

Confrontisi: bibliografia (scarsa e frammentaria), fino al 1907, in comunicazione di Andrlik, Bartos e Urban, *Der Einfluss der Fremd- und Selbst-befruchtung auf den Zuckergehalt der Nachkommen der Zuckerrübe.* Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen, XXXII Jahrgang, 1907-1908, pag. 373. Da segnalarsi inoltre: Laurent E., *Recherches sur la descendence des betteraves à sucre extrêmement riches,* Journal des Sociétés Agricoles du Brabant et du Hainaut, 1902, 42, pag. 887; Andrlík, Bartos e Urban, *Der Einfluss der Selbstbefruchtung auf die Degenerierung der Zuckerrübe*, Zeit. f. Zuck. in

possa facilmente esaltare, in determinate « linee », la facoltà della pianta di accumulare zucchero nelle proprie riserve e renderla quindi più adatta come materia prima per l'industria, oggi mi onoro di riferire brevemente

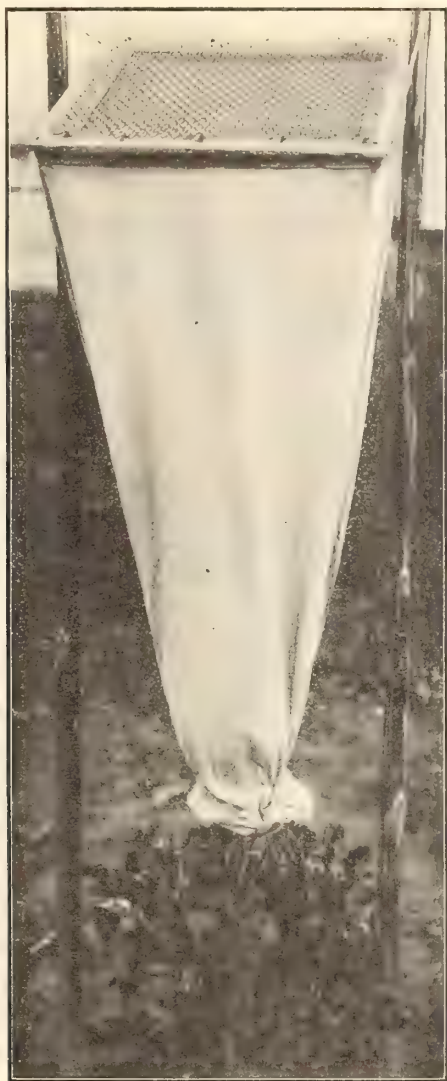



Fig. 1. — Isolatore a vetro.

intorno a un nuovo tipo di isolatore destinato ad evitare, per quanto sia

Böh., 1908-09, pag. 409; Mette H., *Das Auftreten von roten und gelben Rüben in den Zuckerrüben,* in 1908er Bericht über die Zuckerrübensamenzuchtüngen Heinr. Mette in Quedlinburg, 1909; Frölich G., *Die Stammbaumzüchtung in der Zucker- und Futterrüben,* Beitrage zur Pflanzenzucht. Erstes Heft, 1911, pag. 49.

praticamente conseguibile, una impollinazione incrociata nelle barbabietole madri o portaseme, isolatore da me studiato col mio assistente dott. Zapparoli.

È noto che la fecondazione incrociata fra barbabietole si può impedire o mettendo le madri a fruttificare a grandi distanze tra loro, come in campi

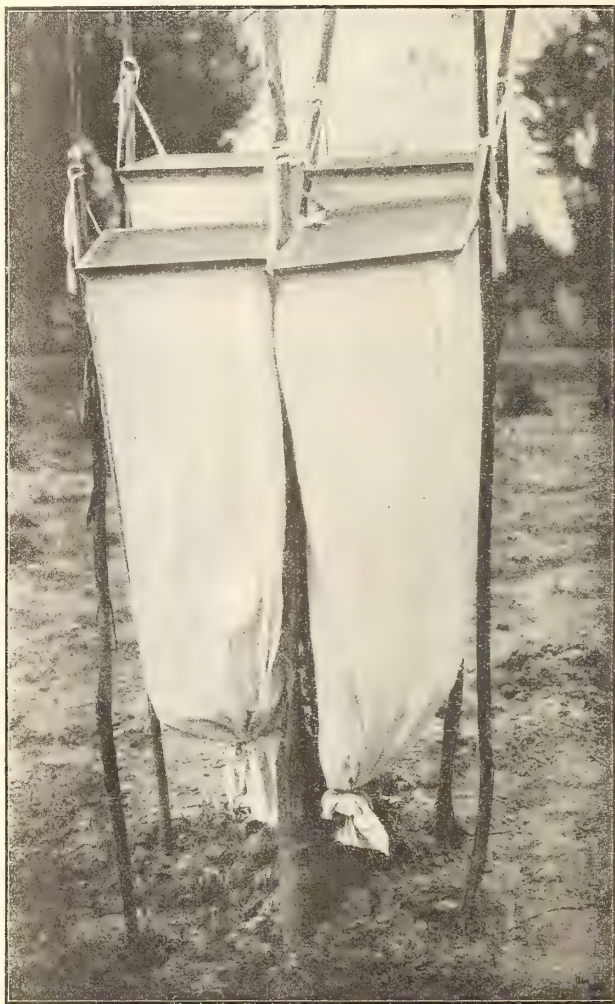



Fig. 2. — Piccoli isolatori applicati agli scapi di una medesima madre.

di cereali ad alto sviluppo, in àmbiti circondati da muri, ecc., oppure mantenendo le madri ravvicinate, ma isolate con speciali ripari.

L'uno e l'altro sistema offrono vantaggi e inconvenienti.

Col primo metodo, potendo la pianta godere completamente dei beneficî della luce e della circolazione dell'aria, si ottiene una maggiore quantità di glomeruli e una più elevata facoltà ed energia germinativa del seme: se-

nonchè riuscirebbe assai malagevole per uno sperimentatore di seguire da vicino centinaia e centinaia di soggetti, nè va esclusa, per quante siano le precauzioni di cui può circondarsi il selezionatore, la possibilità di una interimpollinazione per la eventuale vicinanza di bietole volgari, quali, in una plaga eminentemente bieticola, bietole zuccherine prefiorite, ò bietole da foraggio o da orto. Ecco perchè, in linea di principio, questo sistema non può servire che per un numero molto limitato di soggetti e in circostanze del tutto eccezionali.

Fig. 3. — Gruppo di isolatori a vetro applicati a madri fruttificanti (nel podere della R. Stazione sperimentale di bieticoltura di Rovigo).

L'altro metodo presenta due svantaggi: 1) quello di non escludere a sua volta la possibilità di una interimpollinazione; 2) quello di non permettere di avere, per l'ambiente chiuso nel quale è costretta a vivere la pianta, che una quantità relativamente assai scarsa di seme. Al primo inconveniente, le cui conseguenze possono essere ad ogni modo attenuate tenendo vicine a fruttificare solo madri del medesimo tipo, lo scrivente, per le sue osservazioni accurate, crede di non dover attribuire che una portata secondaria.

Per i selezionatori è stato oggetto invece della maggiore e più grave preoccupazione il fatto di dover sottrarre la pianta all'azione della luce solare.

Tutti gli studiosi, che si sono occupati della questione, hanno appunto lamentato come la clausura di una barbabietola in una specie di cella, in-

generi nella pianta una sofferenza che si tramuta in un abbonimento di pochi e cattivi glomeruli. Si è frattanto suggerito di sostituire alla tela, parzialmente almeno, la carta oleata [1]. Non v'è però chi non trovi pericoloso e imprudente di affidare la protezione ad un mezzo che, senza possedere la voluta permeabilità alla luce, può essere facilmente rimosso o messo in condizioni di non servire; e se ciò accade nel periodo della più intensa fioritura, tutto un lungo e paziente lavoro di separazione può venire compromesso o senz'altro distrutto.

Di qui l'idea di munire l'isolatore di un telaio cui applicare una lastra di vetro, attraverso il quale la luce passa a suo agio, e di riparare poi il vetro dalle eventuali fratture (per grandinate soprattutto) con una rete metallica.

La tecnica dell'applicazione del nostro isolatore richiede alcuni accorgimenti sui quali mi sarà dato d'intrattenermi in altra occasione. Certo è che col nostro sistema la bietola porta a maturanza una quantità di seme molto superiore di quello che si ottiene con i vecchi tipi; seme normalmente più che bastevole alla finalità che un ricercatore si prefigge, cioè di determinare il comportamento dei discendenti di un dato soggetto.

Col fine di ricercare poi entro quali limiti possano differenziarsi le piante provenienti da scapi di una medesima radice (fu detto spesso che una barbabietola non è un « individuo », ma una « famiglia ») abbiamo allestiti degli isolatori multipli, che sono della stessa forma del tipo normale, ma di dimensioni più ridotte: noi ne abbiamo così applicati tre ed anche quattro ad una medesima madre (fig. 2).

Per bietole presentanti attributi specialissimi, abbiamo inoltre allo studio un altro tipo che ci permetta di avere una quantità di seme maggiore di quello che non interessi di ottenere con le madri comuni.

Le unite fotografie illustrano il nostro isolatore tipo normale, il tipo di piccoli isolatori applicati agli scapi di una medesima madre, e un gruppo di madri isolate.

[1] Dell'isolamento delle bietole madri e dei tipi più comunemente usati di isolatori si occupa ogni trattato sulla selezione delle piante, ma vanno particolarmente annoverati: C. Fruwirth, *Die Züchtung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen* (Bd. IV, Die Züchtung der vier hauptgetreidearten und der Zuckerrübe), Berlin; P. Hillmann, *Die deutsche landwirtschaftliche Pflanzenzucht*, Berlin. Si vegga ancora: G. Frölich, *Die Isolierung der Mutterrüben*, in Blätter für Zuckerrübenbau, 1908, pag. 1; Hans Lang, *Zur Frage: Isolierung der Mutterrübe*, ibid., pag. 37; Kajanus B., *Genetische Studien an Beta*, Zeitschrift für induktive Abstammungs- und Vererbungslehre, Bd. VI, Heft 3, pag. 137.

Fisiologia. — *Ricerche sulla secrezione spermatica. La prostata e la raccolta del secreto prostatico del cane.* Nota III del dott. G. AMANTEA, presentata dal Socio L. LUCIANI [1].

La prostata del cane — secondo Ellenberger e Baum [2] — è un organo considerevolmente variabile quanto al suo volume. In generale è abbastanza grossa in rapporto alla taglia dell'animale. Di forma rotondeggiante, presenta due lobi, per quanto poco distinti; contorna completamente il collo della vescica e la base dell'uretra, ed è sopratutto sviluppata dal lato ventrale; resta situata in corrispondenza del bordo orale del pube, e talora più avanti ancora; si palpa nettamente per via rettale. Al tatto è dura e compatta; alla vista presentasi di colore giallastro. Spessissimo nei cani adulti, ma anche nei giovani talvolta, il suo volume è considerevole e le sue pareti sono spesse; in tal caso contiene un liquido giallastro, purulento. I numerosi canali escretori della prostata sboccano, in cerchio, attorno all'orifizio dei canali deferenti (o attorno al *verumontanum*) nell'uretra. La prostata contorna ancora una piccola vescicola, che talora è chiusa e altre volte munita di apertura, e che sbocca tra gli orifizî dei canali deferenti. La prostata si prolunga poi con dei piccoli corpi glandolari nella parte membranosa dell'uretra. All'intorno dell'organo si osservano numerosi fasci muscolari lisci e una porzione del muscolo di Wilson.

Secondo G. Walker [3], i cinque sesti della prostata del cane risultano di massa glandolare, mentre questa nell'uomo raggiunge circa un terzo. La prostata del cane contiene molto tessuto connettivo, numerose fibre elastiche e anche tessuto linfoadenoide. Il secreto prostatico si versa nell'uretra attraverso 30-40 dottolini.

Io posso in generale confermare i dati morfologici precedenti, in base a osservazioni personali eseguite su numerosi cani. Per ciò che concerne però il rapporto fra la prostata e l'età dell'animale, le mie osservazioni non collimano perfettamente con quanto descrivono Ellenberger e Baum. Ho potuto infatti pesare finora la prostata di 58 cani, tenendo conto del peso totale del corpo di ciascun animale e della sua età approssimativa, desunta dalle condizioni generali, dallo stato di dentizione, ed eventualmente anche da informazioni più particolari potute avere; nel quadro annesso si trovano riassunti i risultati così ottenuti, e si trova anche calcolato per ciascun

[1] Lavoro eseguito nel laboratorio di fisiologia della R. Università di Roma, diretto dal prof. L. Luciani.

[2] W. Ellenberger u. H. Baum, *Anatomie des Hundes*, Berlin, 1891.

[3] G. Walker, Arch. f. Anat., Anat. Abth., nn. 5-6, pag. 312, 1899.

cane il rapporto fra il peso della prostata e quello complessivo del corpo. Ne risulta evidente, come si può osservare, un aumento di peso dell'organo, progressivo coll'avanzare dell'età: mentre per cani giovanissimi il peso della prostata ha oscillato tra gr. 0,25 e gr. 0,48, per cani vecchi ha oscillato tra gr. 5,55 e gr. 28,60; e mentre pei primi il rapporto della prostata al peso del corpo è stato trovato variabile tra 1: 20.000 e 1: 12.850, pei secondi, invece, è stato trovato variabile tra 1: 3620 e 1: 607. Come si vede, la differenza è chiara e marcata per le età estreme, che qui ho voluto considerare, e che sono appunto quelle più sicuramente e più precisamente determinabili coi criterî suesposti.

Un ultimo fatto anatomico, sul quale voglio richiamare l'attenzione, perchè nel caso nostro ha speciale importanza, è rappresentato da una caratteristica dell'apparato genitale maschile del cane, cioè dall'assenza di vescichette seminali e di glandole del Cowper in questo animale, per cui la prostata sta a rappresentare certo la principale glandola accessoria del suo apparato genitale maschile, o addirittura l'unica, se non si vuol tener conto delle glandolette mucipare, che versano nell'uretra il loro scarso secreto.

Tale fatto appunto, allorchè io ho incominciato a interessarmi della secrezione spermatica del cane, mi ha indotto a pensare che, se in questo animale si fosse potuta artificialmente evitare la mescolanza del prodotto testicolare col secreto prostatico, e si fosse quindi potuto raccogliere il secondo in sufficiente quantità, con lo stesso metodo da me descritto per la raccolta dello sperma *in toto* (¹), si sarebbe aperta una via allo studio fisiologico completo della secrezione esterna della glandola prostatica, che finora non è stato potuto eseguire. Ed ho già annunziato (²) di « avere in corso alcuni tentativi di legatura dei deferenti, per raccogliere (sempre col mio apparecchio) il secreto delle glandole accessorie dell'apparato genitale maschile del cane », tra le quali facevo rilevare come e perchè la prostata dovesse considerarsi quella prevalente dal punto di vista funzionale, per cui lo studio del secreto raccolto a deferenti legati avrebbe costituito sopratutto lo studio della secrezione prostatica. Oggi posso affermare che i miei tentativi sono stati seguìti da successo. E dirò più particolarmente in qual modo io riesco a raccogliere il secreto.

Voglio però ricordare che, prima di me già altri lo hanno ottenuto in varie condizioni. Fürbringer (³) l'ottenne nell'uomo vivente, premendo sulla prostata, per cui il contenuto glandolare si vuota nell'uretra, d'onde è pos-

(¹) G. Amantea, Rendic. della R. Acc. dei Lincei, vol. XXIII, serie 5ª, 1°. sem., fasc. V, 1914.

(²) G. Amantea, loc. cit.

(³) Fürbringer, Berlin klin. Wochenschr., 1886, pag. 476.

sibile raccoglierlo. Eckhard [1] potè ottenere il secreto nel cane, stimolando il nervo erigente; ma notò che l'eliminazione di liquido avveniva solo al principio della stimolazione, e ne concluse che il nervo erigente non è un nervo secretore nel vero senso della parola, ma che esso limita la sua azione alle fibre muscolari delle prostata, spremendo il secreto già formato e accumulato nella glandola. Lo stesso risultato ottennero Mislawsky e Bormann [2], i quali però trovarono inoltre, che la stimolazione del nervo ipogastrico produce una secrezione continua, agendo non solo sulla muscolatura prostatica, ma anche sugli epitelii secretori.

Si può osservare che gli autori sopra citati hanno raccolto il secreto della prostata tutti in condizioni lontane da quelle in cui esso normalmente si segrega; e Mislawsky e Bormann dicono anche di avere riscontrato nel liquido ottenuto una notevole quantità di spermatozoi.

Io invece, col metodo che m'accingo a descrivere, posso raccogliere il secreto prostatico, che si segrega durante l'eccitamento sessuale, in condizioni affatto simili a quelle fisiologiche e del tutto privo di spermatozoi.

I cani più adatti allo scopo sono quelli stessi che meglio si prestano per la raccolta dello sperma, perciò nella scelta dell'animale seguo i criterî già esposti altrove [3], dando tuttavia la preferenza a quei cani, che, oltre a lasciarsi più facilmente ammaestrare per tali ricerche, sono anche capaci di fornire una quantità di sperma sufficientemente abbondante, poichè, come ho già dimostrato [4], da questo punto di vista possono esistere variazioni individuali anche molto accentuate.

Dopo essermi assicurato che l'animale è adatto allo scopo, e dopo averlo bene addestrato per la raccolta dello sperma, lo sottopongo all'operazione necessaria per escludere sicuramente la mescolanza del prodotto testicolare con il secreto prostatico. E a questo scopo non mi contento solo di legare i due deferenti, ma li lego e ne escido anche un buon tratto fra due legature.

Attraverso due incisioni di tre a quattro centimetri ciascuna, eseguite ai lati del pene, e precisamente a livello del bulbo del pene, si arriva facilmente fino ai deferenti, che è necessario isolare accuratamente evitando la lesione dei vasi e dei nervi che li accompagnano. Su ciascuno si praticano due legature, alla distanza conveniente per escidere poi il tratto voluto e fra di esse compreso. Ciò fatto, si procede alla sutura delle ferite e a una fasciatura dolcemente compressiva, che si manterrà per qualche giorno.

[1] Eckhard, Beitrag zur Anat. u. Physiol., Bd. III e VII.
[2] N. Mislawsky e W. Bormann, Zentralbl. f. Phys., Bd. XII, pag. 181, 1898.
[3] G. Amantea, loc. cit.
[4] G. Amantea, Rendic. della R. Acc. Lincei, vol. XXIII, fasc. VI, 1914.

Bisogna eseguire l'operazione nelle condizioni della più completa asepsi, per evitare gli inconvenienti, su cui ha giustamente insistito A. Fabris (1). Secondo questi, la legatura e la resezione del dotto deferente non sono sufficienti a determinare un'atrofia del testicolo e nemmeno una sospensione della normale attività spermatogenetica; mentre tale fatto si avvera invece dopo temporanea sospensione ed alterazione di circolo, ed in ogni caso quando succedano reazioni flogistiche, a tipo neoproduttivo o irritativo, funicolari o peritesticolari.

Dopo otto o dieci giorni dall'operazione, se tutto è proceduto bene, l'animale già è pronto per la raccolta del secreto, la quale si esegue esattamente nella maniera da me descritta per la raccolta dello sperma.

Servendomi di questo metodo, che apre la via allo studio fisiologico della prostata come organo a secrezione esterna, ho già iniziato varie ricerche, di cui comunicherò i risultati successivamente.

(1) A. Fabris, Arch. per le Sc. med., vol. XXVII, n. 21.

Peso della prostata del cane
e suoi rapporti col peso e coll'età approssimativa dell'animale.

CANE	PESO del cane in Kgr.	ETÀ approssimativa	PESO della prostata in gr.	RAPPORTO del peso della prostata a quello dell'animale	CANE	PESO del cane in Kgr.	ETÀ approssimativa	PESO della prostata in gr.	RAPPORTO del peso della prostata a quello dell'animale
I	4.200	giovaniss.	0.25	1:16800	XXX	7.700	giovane	2.20	1:3500
II	6.000	»	0.30	1:20000	XXXI	9.900	adulto	2.55	1:3880
III	5.000	»	0.32	1:15600	XXXII	6.500	»	2.65	1:2450
IV	5.000	»	0.35	1:14280	XXXIII	5.200	»	2.65	1:1960
V	4.500	»	0.35	1:12850	XXXIV	3.500	»	2.75	1:1270
VI	6.500	giovane	0.42	1:15470	XXXV	6.200	»	2.85	1:2160
VII	8.200	giovaniss.	0.48	1:17080	XXXVI	7.800	»	2.90	1:2670
VIII	2.700	giovane	0.52	1:5190	XXXVII	6.900	»	2.95	1:2330
IX	4.800	»	0.60	1:8000	XXXVIII	5.500	»	3.10	1:1770
X	9.400	»	0.65	1:14460	XXXIX	5.700	»	3.10	1:1830
XI	9.800	»	0.65	1:15070	XL	5.000	»	3.45	1:1440
XII	6.700	adulto	1.20	1:5580	XLI	10.000	»	5.50	1:2850
XIII	9.000	giovane	1.20	1:7500	XLII	5.300	»	3.60	1:1470
XIV	7.200	adulto	1.25	1:5860	XLIII	10.400	»	3.60	1:2880
XV	7.700	giovane	1.30	1:5920	XLIV	4.000	»	3.65	1:1096
XVI	5.500	adulto	1.40	1:3990	XLV	6.800	»	4.40	1:1545
XVII	4.800	giovane	1.50	1:3200	XLVI	7.100	»	4.40	1:1610
XVIII	9.000	»	1.55	1:5800	XLVII	5.700	»	5.20	1:1090
XIX	4.500	adulto	1.70	1:2640	XLVIII	20.100	vecchio	5.55	1:3620
XX	6.700	»	1.70	1:3940	XLIX	9.300	»	6.60	1:1340
XXI	6.000	»	1.70	1:3520	L	9.500	»	6.90	1:1370
XXII	11.800	giovane	1.70	1:6940	LI	7.700	»	7.60	1:1010
XXIII	6.400	adulto	1.85	1:3450	LII	7.700	»	8.10	1:950
XXIV	9.600	»	1.90	1:5050	LIII	11.200	»	8.80	1:1270
XXV	5.600	»	1.95	1:2870	LIV	9.700	»	9.10	1:1060
XXVI	8.200	»	1.95	1:4200	LV	11.200	adulto	10.90	1:1027
XXVII	11.100	giovane	2.00	1:5550	LVI	6.800	vecchio	11.20	1:607
XXVIII	7.000	adulto	2.10	1:3330	LVII	30.000	»	23.50	1:1270
XXIX	5.500	»	2.20	1:2500	LVIII	21.100	»	28.60	1:737

Chimica-fisica. — *Misure della polarizzazione catodica e anodica dei metalli in presenza di basi organiche. I: Zinco* [1]. Nota di Arrigo Mazzucchelli, presentata dal Socio E. Paternò.

In una Nota recentemente presentata a questa Accademia [2], ho riferito sopra le anomalie che sulla deposizione catodica dello zinco determina la presenza, nella soluzione, di sali di varie basi organiche. Queste anomalie sono accompagnate da corrispondenti variazioni nel potenziale elettrolitico del metallo deposto, delle quali mi propongo di render conto nella presente Nota preliminare.

Riassumo anzitutto brevemente ciò che già si sa dai precedenti studî su questo argomento o su argomenti affini.

Che aggiunte di sostanze organiche, apparentemente indifferenti, influenzino in vario senso la deposizione catodica dei metalli, è cosa da lungo tempo conosciuta e utilizzata nell'industria.

La bibliografia relativa può vedersi riportata, con varia estensione, nel più dei lavori che citerò (come ad es. quelli del Freundlich, del Marc, di Mathers e Overton o nella *Galvanostegie* di Schlötter); ma il primo lavoro scientifico, veramente fondamentale, in proposito può considerarsi quello di M. Le Blanc [3], il quale ha mostrato, con misure quantitative, come la maggior parte dei processi elettrodicì (equilibrio fra un metallo e suoi ioni, equilibrio fra diverse forme di ossidazione di uno ione), che alla misura staticaappariscono come reversibili, dando potenziali ben definiti, manifestino una polarizzazione più o meno spinta sotto corrente, e, in particolare, che questa polarizzabilità viene accresciuta da piccole quantità di « veleni », ai quali, in generale, sono più sensibili i processi già di per sè più polarizzabili. Citiamo, fra gli esempî tipici, gli elettrodi a rame, che sono « avvelenati » da piccole quantità di gelatina, e da minori ancora di stricnina, brucina, atropina (1 p. su 10000 di soluzione normale di $CuSO_4$); mentre nel caso della chinina si è constatata un'azione anche nelle proporzioni di 1 su 1000000. Dal nostro punto di vista, questo parallelismo fra colloide e alcaloidi è assai degno di nota.

Nella stessa direzione del Le Blanc ha lavorato lungamente, e con successo, il suo allievo Reichinstein [4], i cui studî son troppo ricchi di risultati perchè se ne possa render adeguato conto in una comunicazione pre-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

[2] Seduta del 6 dicembre 1914.

[3] *Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation,* Halle 1910.

[4] *Zeitschrift für Elektrochemie,* 1909 a 1913.

liminare come la presente. Limitiamoci a notare che egli si è occupato soprattutto di studiare processi normali, cioè in assenza di « veleni ».

Recentemente il Freundlich, traendo occasione dalla constatazione, fatta dal Marc, che i colloidi ostacolano i fenomeni di cristallizzazione, ha voluto esaminare da questo punto di vista la influenza, spesso favorevole, che i colloidi esercitano sulle qualità dei depositi catodici, raffinandone la grana (poichè i cristalli del metallo, ostacolati nel loro crescere, resterebbero più piccoli, e quindi più numerosi per un dato volume); e ha creduto di dimostrare un parallelismo ([1]) fra questa proprietà e la assorbibilità dei colloidi, misurata dalla loro azione protettrice su altri colloidi (« numero di oro »).

Il Marc stesso, poco dopo il Freundlich, ha applicato ai processi catodici ([2]) i risultati dei suoi studî; ed ha elettrolizzato sali di zinco e di piombo in presenza di varii colloidi (idrati di carbonio e albuminoidi), con risultati, sperimentalmente, assai interessanti, che in complesso confermano la presupposta relazione fra assorbibilità e affinamento di grana nei depositi catodici, ma sui quali si riserva concludere dopo ulteriori studî. Degna di particolare nota è l'osservazione [la quale si accorda bene con precedenti osservazioni del Le Blanc ([3])] che anche i processi anodici subiscono rilevanti e singolari influenze dalla presenza di colloidi, a segno tale che, ad es., un anodo di piombo, il quale in soluzione acetica si scioglie quantitativamente come PbO, per aggiunta di gomma si scioglie per un ammontare assai inferiore (poco sopra il 50 %) come PbO, mentre il rimanente ossigeno si svolge libero senza formazione di PbO_2.

A proposito di questo lavoro, farò notare come la assai maggiore attività della gelatina di fronte alla gomma arabica e alla destrina, constatata dal Marc nel caso del benzoato e del nitrato di piombo, si accorda bene cogli analoghi risultati da me ottenuti, coll'elettrolisi del cloruro di antimonio, in uno studio intrapreso con un altro scopo ([4]). Quivi pure ho osservato (fenomeno a cui non ho accennato allora, e su cui mi riservo di tornare) che, sebbene nelle mie condizioni sperimentali (soluzione fortemente cloridrica) la dissoluzione dell'anodo sia in ogni caso quantitativa (poichè non si svolge affatto cloro), tuttavia il processo subisce una certa influenza per opera dei colloidi, nel senso che la superficie dell'anodo, che in soluzione pura è attaccata in modo disuguale, che ne pone in rilievo la struttura cristallina, in presenza di albuminoidi e altre sostanze resta perfettamente liscia, come quella del metallo fuso in lingotti.

([1]) *Zeitschr. f. Elektroch.*, *18*, 1912 (885-891).
([2]) *Zeitschr. für Elektroch.*, *19*. 1913 (430-444).
([3]) loc. cit.
([4]) Gazz. chim., *44*, 2, 1914 (404-419).

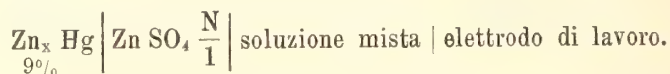
Un ricco corredo di esperienze si trova in una recente Nota di Mathers e Overton [1] circa la influenza delle più svariate sostanze organiche sul deposito catodico del piombo. In questo lavoro, di carattere prevalentemente tecnico, interessa, dal nostro punto di vista, la osservazione che la chinina, in quantità superiore all'1 $^0/_{00}$, ne raffina la grana come i colloidi (peptone, gelatina, glicogeno, etc.).

Più scientifico è l'indirizzo dello studio di Pring e Tainton sulla elettrodeposizione dello zinco con forti correnti [2]. L'azione della destrina, della gomma arabica, e, meno largamente, della gelatina, è quivi studiata in reazione alla concentrazione, alla densità di corrente, all'acidità, ecc. Vi sono pure misure di potenziale elettrodico.

Lo studio del Newbery sulla sopratensione [3], sebbene si occupi soprattutto della sopratensione dell'idrogeno su diversi metalli, e dell'influenza che vi hanno il tempo, la densità di corrente, e la presenza di colloidi, merita pure menzione, perchè vi è studiata anche la sopratensione della deposizione catodica dello zinco per opera degli stessi fattori.

Ed ora passiamo ai miei risultati. Ho misurato i potenziali, sia di lavoro (cioè durante il passaggio della corrente di densità nota) sia di riposo (senza corrente), di catodi di ottone zincati, e spesso anche di anodi di zinco massiccio (Merck, « senza arsenico ») nella soluzione « fondamentale » usata nella Nota precedente (150 p. solfato di zinco crist. e 50 solfato di ammonio in 1000 aq.), sia pura sia addizionata di alcune delle basi (le più attive) su cui avevo già sperimentato, e anche di gelatina per avere un termine di confronto.

Si operò a temperatura ordinaria (verso 11°), in contatto dell'aria, con soluzioni continuamente agitate, senza uso di diaframmi. Il potenziale elettrodico fu misurato col solito metodo di compensazione, usando come pila campione una Weston, e si misurò la differenza di potenziale fra l'elettrodo e un amalgama di zinco al 9 % sotto una soluzione equivalente-normale di solfato di zinco (prodotti Merck). Nei valori ottenuti è perciò incluso il contatto fra la soluzione normale di $ZnSO_4$ e quella fondamentale, che del resto non dovrebbe esser rilevante, e in ogni caso si elimina dai valori comparativi. I valori riportati esprimono senza eccezione la f. e. m. direttamente misurata della pila [4]:

$$\underset{9\%}{Zn_x\,Hg} \;\Big|\; Zn\,SO_4\,\frac{N}{1} \;\Big|\; \text{soluzione mista} \;|\; \text{elettrodo di lavoro.}$$

[1] Ch. Ztg. 1913 (341-344).

[2] Journ. chem. Soc., *105*, 1914 (710-724).

[3] Journ. chem. Soc., *105*, 1914 (2416-2433).

[4] Cfr. Abegg, *Messungen elektromotorischer Kräfte*. Halle, 1911, pag. 114.

Dove si misurarono i potenziali di lavoro, il capillare dell'elettrodo normale fu sempre tenuto aderente alla superficie dell'elettrodo misurato, per evitare di includere nelle misure la caduta di potenziale della corrente polarizzante dentro la cellula.

E notiamo che ho voluto misurare i potenziali sotto corrente non ostante le ragioni, buone in generale, che il Newbery [1] adduce contro quest'uso, perchè, trattandosi di fenomeni essenzialmente cinetici (ritardo nella velocità di deposizione dello zinco) era interessante di conoscere i parametri in pieno stato cinetico. Mi riservo più tardi, se ne avrò la necessità (e i mezzi sperimentali), di usare i dispositivi del Newbery o del Le Blanc, il quale, del resto, col suo metodo oscillografico, misura pure i potenziali di lavoro.

Per brevità riporto i risultati in forma di tabelle.

Soluzione fondamentale senza aggiunte.

	Anodo di Zn	Catodo zincato	Catodo di Hg
A) prima della corrente	— 0.075 ± 0.005	—	—
B) sotto corrente $d = 0,0069 \frac{A}{cm^2}$	— 0,131 a — 0,146	+ 0,075	— 0,072
(lavoro) $d = 0,0103$ »	—	+ 0,076 a + 0,078	—
$d = 0,0116$ »	—	+ 0,089	—
$d = 0,0222$ »	—	+ 0,091	—
C) senza corrente (riposo) . . .	— 0,053 a — 0,097	— 0,031 (per lo più)	— 0,086

I valori riportati risultano da numerose esperienze, poichè in generale si usava partire dalla soluzione pura, farvi passare la corrente per un certo tempo, determinare i potenziali elettrodici, e poi fare le opportune aggiunte. Nel caso del catodo di ottone zincato, il valore riportato sotto *C* è quello osservato nel più dei casi; ma una volta si trovò un valore di — 0,052, e un'altra quello di — 0,118, senza ragione apparente. Teoricamente, i valori dell'anodo sotto *A*, e quelli dell'anodo e catodo sotto *C*, dovrebbero essere identici; ma le divergenze non possono sorprendere, trattandosi di elettrodi polarizzati, mentre si sa che la polarizzazione va studiosamente evitata per ottenere potenziali elettrodici ben definiti; fra i tre valori, il più attendibile è quello dello zinco deposto elettroliticamente sul catodo, dove la presunzione di assoluta purezza è maggiore.

Per quanto concerne i potenziali di lavoro, Newbery [2] trovò, per un catodo sotto la corrente $d = 0,100$, un potenziale superiore (più *unedel*) di

[1] loc. cit.

[2] loc. cit., pag. 2423.

$+$ 0,19 a quello dello stesso in riposo: valore che sta bene in serie coi miei [p. es. $+ 0,09 - (- 0,03) = + 0,12$ con $d = 0,022$]. Notiamo, pure, che, dopo interrotta la corrente, il potenziale di lavoro del catodo passava a quello di riposo con una certa lentezza, la differenza di potenziale coll'elettrodo normale passando per zero solo dopo una sessantina di secondi; ma dopo un quarto d'ora si giungeva sempre a valori non ulteriormente variabili, che son quelli registrati. Il potenziale di lavoro, invece, si stabiliva appena chiusa la corrente; e non variava entro 10-20 minuti, tempo massimo dedicato alla sua misura.

Il potenziale del catodo di mercurio, dove lo zinco si scioglieva come amalgama, fu determinato in relazione ad alcune osservazioni, di cui oltre. Esso conteneva in ogni caso una piccola quantità di zinco (poche unità per mille), anche prima dell'elettrolisi, a fine di impartirgli un potenziale definito, praticamente coincidente con quello dell'amalgama saturo. Il potenziale di lavoro è, in esso, appena diverso da quello di riposo: conseguenza, questa, della maggiore uniformità della superficie metallica liquida.

Soluzione fondamentale $+ 5.10^{-5}$ *chinolina (come solfato).*

	Anodo	Catodo zincato
A) prima della corrente . .	— 0,070	— 0,091
B) sotto corrente $d = 0,0089$	—	$+$0,20 a $+$0,26
$d = 0,0113$	—	$+$0,27, poi $+$0,25
C) senza corrente	— 0,065	— 0,050 a — 0,060

Il potenziale del catodo già zincato precedentemente, che in soluzione pura, come vedemmo, è — 0,031, assunse il valore di — 0,091, variando dunque di 0,06 nel senso « nobile », non appena aggiunto il solfato di chinolina, senza alcuna corrente. L'apparente anomalia (poichè una così piccola quantità di sale neutro non dovrebbe avere nessuna influenza) deve spiegarsi col fatto che lo zinco, metallo fortemente elettropositivo, decompone fin dal principio un po' del solfato di chinolina, causando la deposizione di un po' di base sull'elettrodo, come durante la polarizzazione catodica.

È notevole che il passaggio della corrente ha per effetto di riportare il potenziale di riposo del catodo a un valore un po' più vicino (C), anzichè più lontano, di quello nella soluzione pura, senza, purtuttavia, che possa pensarsi ad esaurimento, poichè lo stesso fenomeno si ripetè dopo nuove aggiunte di chinolina; sono piccole irregolarità, frequenti in fenomeni di natura cinetica.

Il potenziale di lavoro (B) del catodo (l'anodo non fu misurato) sale assai, ma irregolarmente, su quello di riposo; i due valori per $d = 0,0089$ furono osservati in due esperienze consecutive; i due valori per $d = 0,0113$ si osservarono durante una stessa elettrolisi,

Se, invece di un catodo già zincato in soluzione pura, si usa un catodo di ottone pulito, in maniera che si zinchi, fin da principio, in presenza di chinolina, si hanno risultati praticamente identici: ciò si spiega, trattandosi di alterazioni che interessano la superficie, non la massa del catodo.

Quantità maggiori di chinolina non diedero numeri sostanzialmente diversi, ciò che sta in relazione col fatto che piccole quantità di sostanza sono assorbite relativamente assai più di quantità maggiori, e che d'altronde il potenziale dei metalli varia in modo assai lento (logaritmicamente) colla loro massa attiva, influenzata qui, in modo per ora non precisabile, dalla base assorbita.

Soluzione fondamentate + 5.10^{-4} *chinina (come bisolfato).*

	Anodo	Catodo zincato
A) prima della corrente . .	— 0,031	— 0,110
B) sotto corrente $d = 0,0069$	—	+ 0,23 e più
$d = 0,0157$	—	+ 0,247
C) senza corrente	— 0,041; — 0,073	— 0,010; — 0,050

Anche in questo caso la sola presenza della base, senza corrente, fece variare notevolmente il potenziale del catodo (A), il cui valore normale è, come vedemmo, — 0,03. L'azoto, il cui potenziale normale è — 0,075, se ne risentì pure, ma in senso inverso, avendosi così, di fronte al fenomeno cinetico, la solita disuguaglianza fra due elettrodi, chimicamente pressochè identici. I potenziali di riposo (C) sono pure diversi, ma un po' meno: e notiamo che i valori notati per primi furon trovati costanti entro il primo quarto d'ora; gli ultimi furono osservati dopo 3 ore (in questo solo caso, senza agitazione).

I potenziali di lavoro del catodo (B) sono, anche qui, assai superiori (più *unedel*) di quelli di riposo, ma variano un po', a corrente pari, in esperienze ripetute, come è notato anche nella tabella.

Soluzione fondamentale + 1 % *chinina (come bisolfato).*

	Anodo	Catodo zincato
A) prima della corrente. . .	— 0,136	— 0,190
B) sotto corrente $d = 0,0069$	— 0,207 a — 0,193	+ 0,285 a + 0,303 ovvero + 0,070 a + 0,050
$d = 0,0308$	— 0,25	+ 0,30
C) senza corrente (riposo). .	— 0,125	— 0,067

Con questa quantità, relativamente fortissima, di chinina, i potenziali dei due elettrodi si mostrano sin dall'inizio (prima di qualsiasi passaggio di corrente *A*) notevolmente spostati in senso negativo, pel solito meccanismo spiegato nel caso della chinolina.

Il potenziale di riposo (dopo corrente, *C*) dell'anodo se ne differenzia poco, mentre quello del catodo è ora divenuto poco diverso da quello in soluzione pura.

I potenziali di lavoro (*B*) accennano a forte polarizzazione, quello dell'anodo essendo molto più nobile, quello del catodo, corrispondentemente, mostrando una forte sopratensione positiva. Ma i suoi valori sono assai irregolari; così le due serie di numeri riportati per la $d = 0,0069$, furono ottenuti in due successive esperienze, con tecnica identica.

Si tratta, come si vede, di irregolarità, per ora inesplicate, su cui mi riservo ulteriori studii.

Con aggiunta di solfato di dimetilanilina (4.10^{-3}) si ottennero valori assai irregolari, ma che essendo dello stesso ordine di quelli colla chinina all'1 %, è superfluo di riportare.

Soluzione fondamentale + 1.10^{-4} *gelatina.*

	Anodo	Catodo zincato
A) prima della corrente. . .	— 0,070	— 0,047
B) sotto corrente $d = 0,0069$	— 0,080	+ 0,145
$d = 0,0280$	— 0,134	+ 0,180
C) senza corrente	— 0,025	— 0,035 a — 0,055

Le esperienze colla gelatina furon fatte, come si è detto, per avere termini di confronto con gli alcaloidi. Anche senza scendere ad analisi mi-

nute, i numeri già mostrano che l'influenza sui potenziali è analoga a quella riscontrata nei casi precedenti, ma minore in valore assoluto: fatto che è da porre in relazione colla più moderata azione della gelatina, la quale, come si è visto nella Nota precedente, raffina la grana, senza però ostacolare la deposizione del metallo.

Esperienze fatte con quantità quintuple di gelatina, diedero polarizzazioni (anodica e catodica) un po' maggiori, senza variare gran che l'andamento complessivo.

Si fecero infine esperienze con catodi di mercurio (una grossa goccia di metallo in fondo al Becher, tenuta in continuo tremolìo dal moto dell'agitatore: ciò che era utile per rinnovarne un po' la superficie), per vedere se la diversa natura della superficie si facesse sentire. Ne ho riportato nella prima tabella i potenziali di lavoro e di riposo. Sotto corrente, in presenza dell'1 °/₀ di chinina, si mostrò straordinariamente polarizzabile, avendosi potenziali di — 0,606 per d = 0,0069, e un potenziale di riposo (a corrente interrotta) di — 0,272. Evidentemente, la superficie liscia del metallo liquido si presta ancor meglio dello zinco solido ad assorbire, polarizzandosi, l'alcaloide.

Le esperienze non possono continuarsi a lungo, perchè dopo poco tempo lo zinco liberato dalla corrente più non si scioglie nel mercurio, ma si separa alla sua superficie in scagliette, mentre si manifesta un vivace svolgimento di H_2 e il potenziale torna ai valori osservati col catodo solido.

Questo comportamento pone fuori di dubbio l'imbrattamento della superficie del mercurio per opera dell'alcaloide assorbito, sebbene all'occhio essa apparisse lucida come prima.

Altre elettrolisi con catodo di mercurio in presenza di solfato di chinolina diedero risultati analoghi, essendo solo un po' minori i valori assoluti dei potenziali.

Da queste misure risulta che le basi organiche, la presenza dei cui sali influenza (e per lo più in senso sfavorevole) la deposizione catodica dello zinco, hanno pure una correlativa azione sul potenziale elettrolitico di questo metallo, aumentandone la polarizzabilità, sia catodica sia anodica.

Mi riservo di estendere simili determinazioni agli altri metalli di cui, come ho annunziato nella precedente Nota, sto studiando la deposizione elettrolitica.

Chimica fisica. — *Proprietà chimiche e chimico-fisiche dei muscoli e dei succhi muscolari.* Nota V: *Sul contenuto in acqua, in azoto totale ed in azoto estrattivo, dei muscoli striati bianchi e rossi* [1]. Nota di G. Quagliariello, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

Le numerose ricerche eseguite, specialmente in questi ultimi anni, sulla composizione chimica del tessuto muscolare, mentre hanno messo in chiaro le differenze esistenti fra i tessuti muscolari liscio e striato, hanno quasi del tutto trascurato l'esame delle differenze eventualmente esistenti fra le due varietà di tessuto muscolare striato, bianco e rosso. Istologicamente le due varietà si distinguono per la proporzione relativa fra sarcoplasma e sostanza fibrillare, essendo i muscoli rossi molto più ricchi in sarcoplasma che non i muscoli bianchi [2].

Da recenti ricerche eseguite sui succhi muscolari [3], risulta che il rapporto fra miosina e mioproteina, nel succo dei muscoli bianchi, è superiore a quello dei muscoli rossi, la qualcosa, dato il significato che Bottazzi e Quagliarello [4] attribuiscono alle due proteine, conferma le osservazioni istologiche. Ne segue che l'esame comparativo della costituzione chimica delle due specie di muscoli oltre ad essere importante per se stesso, può anche fornire un utile criterio, almeno qualitativo, sulle differenze esistenti nella costituzione chimica dei due elementi costitutivi della cellula muscolare: il sarcoplasma e la miofibrilla.

Gli unici dati su tale argomento esistenti sono, per quanto è a mia conoscenza, quelli ottenuti da Costantino in questo stesso laboratorio, da Rinaldi e da Gabella. Costantino [5] esaminò il contenuto in sostanze so-

[1] Ricerche fatte nell'Istituto fisiologico della R. Università di Napoli.

[2] Vedi a questo proposito: A. Prenant et P Bouin, *Traité d'histologie*, tom. II., pag. 317, Paris, 1911.

[3] G. Qnagliarello, *Proprietà chimiche e chimico-fisiche del succo di muscoli striati bianchi e rossi.* Arch. di fisiol., vol. 13°, an. 1914.

[4] F. Bottazzi e G. Quagliarello (*Recherches sur la constitution physique et les propriétés chimico-physiques du suc des muscles lisses et des muscles striés*, Arch. intern. de physiol. tom. 4, pag. 234 e 289, 1912) credono che, delle due sostanze proteiche del succo muscolare, l'una, la miosina, contenuta allo stato di granuli ultramicroscopici, derivi dalla sostanza fibrillare; e l'altra, la mioproteina, contenuta nel succo allo stato di vera soluzione, derivi dalla sostanza sarcoplasmatica.

[5] A. Costantino, *Ueber den Gehalt der (weissen und roten) quergestreiften Muskeln verschiedener Tiere an Kalium, Natrium und Chlor.* Bioch. Zeitchr., Bd. 37, pag. 52, an. 1911.

lide, in potassio, in sodio e in cloro, dei muscoli bianchi e rossi di uccelli (tacchino e pollo), e di coniglio. Da tali ricerche risulta che, per ciò che riguarda il Na, il K, e il Cl, non esistono notevoli differenze fra le due specie di muscoli; per ciò che riguarda il contenuto in sostanze solide, questo, nei muscoli bianchi degli uccelli, è sensibilmente maggiore che nei muscoli rossi, mentre è identico per le due specie di muscoli del coniglio. Rinaldi (¹) determinò il contenuto in sostanze solide, in azoto totale e in azoto purinico nei muscoli bianchi e rossi di uccelli (tacchino e pollo). Secondo le ricerche di questo autore, i muscoli rossi sono alquanto più ricchi di sostanze solide che i muscoli bianchi; questi sono più ricchi in N totale dei muscoli rossi. Anche l'azoto purinico, assolutamente considerato, prevale nei muscoli bianchi; ma considerato in rapporto all'azoto totale prevale leggermente nei muscoli rossi.

Gabella (²) determinò il residuo solido, l'azoto totale e la creatina dei muscoli bianchi e rossi di uccello (pollo ed oca). Secondo tali ricerche, i muscoli bianchi di pollo sono più ricchi di residuo solido e di azoto totale che non i muscoli rossi; l'inverso accade nell'oca. La creatina invece,si a considerata in valore assoluto, sia relativamente all'azoto totale, è maggiore nei muscoli bianchi che non nei rossi, e ciò tanto nel pollo quanto nell'oca. Come è chiaro, i dati esistenti in letteratura sono abbastanza scarsi; e inoltre, per ciò che concerne il contenuto in sostanze solide, non concordi. Ho creduto perciò utile iniziare di ricerche su tale argomento.

Nella presente Nota tratterò del contenuto in sostanze solide, in azoto totale ed in azoto estrattivo, delle due specie di muscoli.

Gli animali di cui mi sono servito nei miei esperimenti, sono stati il tacchino (*Meleagris gallopavo*), il gallo domestico (*Gallus gallorum*) e il coniglio (*Lepus cuniculus*).

Dagli animali, appena uccisi col dissanguamento (apertura della carotide), vennero prelevati separatamente i muscoli bianchi e rossi. Le masse muscolari — nettate colla maggiore accuratezza possibile, del connettivo e del grasso — vennero mediante una macchina tritacarne, ridotte in poltiglia omogenea. Tale poltiglia, dopo prelevato un campione per la determinazione del residuo solido a 110° C., e un campione per la eventuale determinazione dell'azoto totale, venne disseccata alla temperatura di 70-80° C., e poi ridotta in polvere minutissima e perfettamente omogenea. Su questo materiale venne determinato l'azoto estrattivo, e l'azoto totale, nel caso in

(¹) Rinaldi U., *Untersuchungen über Purinstoffwechsel* IX. *Ueber den Gehalt der Muskeln verschiedener Tiere an Purinbasen* (Mitgeteilt von V. Scaffidi, Bioch. Zeitschr., Bd. 41, S. 50, an. 1912).

(²) Cabella M., *Ueber den Gehalt an Kreatin der Muskeln verschiedener Tiere und in den verschiedenen Arten des Muskelgewebes.* Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 84, S. 29, 1913.

cui questo non era stato già determinato sul materiale fresco. Contemporaneamente venne determinato il residuo secco, a 110°, di un campione di tale polvere.

L'azoto totale venne determinato col metodo di Kjeldahl. Per la determinazione dell'azoto estrattivo, circa 2 grammi di polvere muscolare vennero messi in una bottiglia a tappo smerigliato, addizionati con 50 cmc. di una soluzione idroalcoolica di tannino [1], e agitati energicamente per tre ore alla temperatura-ambiente. Il liquido venne poi filtrato attraverso un filtro asciutto. La filtrazione è rapidissima, e il filtrato è perfettamente limpido e pochissimo colorato (il liquido di estrazione dei muscoli rossi è sempre un poco più colorato di quello dei muscoli bianchi). L'aggiunta di altro tannino, o di acido nitrico (prova di Heller), mostra l'assenza assoluta di sostanze proteiche. Su 25 c.c. del filtrato venne determinato l'azoto, che venne poi riferito al materiale disseccato a 110° C. e, conseguentemente, al materiale fresco. La differenza fra l'azoto totale e l'azoto estrattivo indica, naturalmente, l'azoto proteico.

I dati analitici, che per brevità vengono omessi, sono riassunti nelle tabelle. Da essi si possono trarre le seguenti conclusioni:

1) Il residuo solido dei muscoli bianchi è negli uccelli costantemente e sensibilmente maggiore di quello dei muscoli rossi; nel coniglio, invece, è pressochè uguale. Questo risultato è in perfetto accordo col risultato di Costantino (loc. cit.);

2) Il contenuto in azoto totale dei muscoli bianchi è costantemente superiore a quello dei muscoli rossi, sia negli uccelli sia nel coniglio; anzi in quest'ultimo animale, la differenza sembra maggiore. Tale differenza nel contenuto in azoto appare, sia che l'azoto venga riferito ai muscoli freschi, sia al residuo solido. Questo risultato conferma quello di Rinaldi, e, per ciò che riguarda il pollo, quello di Gabella (per l'oca, invece, secondo questo autore, il contenuto in azoto totale nei muscoli rossi supera lievemente quello dei muscoli bianchi);

3) L'azoto estrattivo, tanto negli uccelli quanto nel coniglio, è più abbondante nei muscoli bianchi che nei rossi; tale differenza esiste non solo nei valori assoluti dell'azoto estrattivo riferiti ai muscoli freschi (tab. 1ª) o al residuo secco (tab. 2ª), ma persiste costante e sensibile anche quando i detti valori vengono riferiti all'azoto totale (tab. 3ª). Questi dati, per quanto riguarda gli uccelli, sono in perfetto accordo con quelli di Rinaldi e Gabella, il primo dei quali trovò che i muscoli bianchi sono più ricchi di basi puriniche; il secondo, che son più ricchi di creatina che non i muscoli rossi.

[1] La soluzione era costituita come segue: tannino gr. 10, acido acetico glaciale c.c. 2, alcool a 97° c.c. 100, acqua c.c. 900.

Per ciò che riguarda l'azoto estrattivo in complesso, ricordo che Costantino e Buglia [1] trovarono, con altro metodo d'estrazione, che esso, nei muscoli bianchi di *Passer domesticus*, corrisponde al 13,78 % dell'azoto totale, cifra che concorda benissimo con quelle da me ottenute;

4) L'azoto estrattivo dei muscoli bianchi e rossi di coniglio, considerato sia in valore assoluto sia in rapporto all'azoto totale, supera sensibilmente quello contenuto nei corrispondenti muscoli di uccello. A me non risulta che esista altra ricerca a questo riguardo nella letteratura; ma è noto che la carne muscolare di coniglio è più ricca di creatina che non di quella di tutti gli altri animali sin'oggi esaminati [2].

TABELLA I.

	Residuo solido per 100 gr. di carne: gr.			Azoto per 100 gr. di carne fresca: gr.			Azoto per 100 gr. di residuo secco: gr.		
	Muscoli bianchi 1	Muscoli rossi 2	Differenza (1-2)	Muscoli bianchi 1	Muscoli rossi 2	differenza (1-2)	Muscoli bianchi 1	Muscoli rossi 2	Differenza (1-2)
Tacchino 1	26,02	25,16	+ 0,86	3,61	3,43	+ 0,18	13.78	13,63	+ 2,04
» 2	25,68	24,24	+ 1,44	3,86	3,33	+ 0,53	15.04	13,73	+ 1,31
Gallo 1	27,96	25,95	+ 2,01	4,04	3,52	+ 0,52	14,44	13,57	+ 0,87
» 2	25,34	23,62	+ 1,72	3;82	3,31	+ 0,51	15,07	14,01	+ 1,06
Coniglio 1	23.55	23,42	+ 0,23	3,34	2,66	+ 0,68	14,18	11,41	+ 2,77
» 2	21,45	21,60	— 0,15	3,01	—	—	14,03	—	—

TABELLA II.

	N contenuto in 100 gr. di carne fresca						N contenuto in 100 gr. di residuo secco					
	Muscoli bianchi			Muscoli rossi			Muscoli bianchi			Muscoli rossi		
	N totale	N proteico	N estrattivo	N totale	N proteico	N estrattivo	N totale	N proteico	N estrattivo	N totale	N proteico	N estrattivo
Tacchino 1	3,61	3,10	0;51	3,43	3,10	0,33	13,87	11,91	1,96	13,63	12,31	1,32
» 2	3,86	3.33	0,53	3,33	3,02	0,31	15,04	12.99	2,05	13,73	12,44	1.29
Gallo 1	4,04	3.49	0,55	3,52	3,19	0,33	14,44	12,47	1,97	13,57	12.28	1,29
» 2	3,82	3,35	0,47	3,31	3,00	0,31	15,07	13,23	1,84	14,01	12,69	1,32
Coniglio 1	3,34	2,75	0,59	2,66	2,31	0,34	14,18	12,08	2,10	11,41	9,97	1,44
» 2	3,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

[1] G. Buglia u. A. Costantino. *Beiträge zur Muskelchemie* (IV Mit). *Die Extraktivstickstoff und der freie durch Formol titrierbare Aminostickstoff in der verschiedener Tierarten* (Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. 82, S. 439, an. 1912).

[2] Vedi a questo proposito: V. C. Mayers and M. S. Fine, *The creatin content of muscle* etc. (Journ. of. biolg. chem., vol. 14, pag. 9, an. 1913).

TABELLA III.

	Su 100 parti di azoto totale			
	Muscoli bianchi		Muscoli rossi	
	Azoto proteico	Azoto estrattivo	Azoto proteico	Azoto estrattivo
Tacchino 1	85,9	14,1	90,4	9,6
» 2	86,4	13,6	90,6	9,4
Gallo 1	86,4	13,6	90,5	9,5
» 2	87,8	12,2	90,6	9,4
Coniglio 1	85,2	14,8	87,4	12,6

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali.* Nota IX: *Sulla curva di forza neutralizzatrice dell'orina* [1], di G. QUAGLIARIELLO ed E. D'AGOSTINO, presentata dal Corrispondente F. BOTTAZZI.

In un lavoro precedente [2], fatto in questo Laboratorio da uno di noi, veniva dimostrato che l'orina, fra le reazioni corrispondenti a una concentrazione di 2×10^{-4} e 1×10^{-9} d'idrogenione in gr. eq. per litro, presenta una forza neutralizzatrice notevolmente superiore a quella teoricamente calcolabile dalla somma delle forze neutralizzatrici delle sostanze che la costituiscono. Dopo che in un altro lavoro consecutivo [3] è stato da noi fissato il valore teorico delle curve di forza neutralizzatrice per soluzioni di sostanze semplici, interessava esaminare tale curva anche per l'orina, per potere stabilire con precisione la natura e la grandezza della divergenza fra la curva teorica e la curva sperimentale. D'altra parte, ad evitare calcoli assai laboriosi e complicati abbiamo creduto opportuno, tracciare la curva di forza neutralizzatrice di un'orina artificiale, vale a dire di una soluzione in acqua distillata dei principali componenti dell'orina.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto fisiologico della R. Università di Napoli.

(2) G. Quagliariello, *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali.* Nota 8ª: *Sulla reazione chimica dell'urina,* in Rend. R. Acc. Lincei (5), vol. 20 (1911), pag. 659.

(3) E. d'Agostino e G. Quagliariello, *Sulla applicazione delle curve di forza neutralizzatrice alla determinazione della grandezza molecolare* ecc., Nernst-Festschrift, 1912, e Arch. ital. de biologie, tom. 58 (1912), pag. 115.

Per tracciare la curva neutralizzatrice dell'orina, abbiamo proceduto nel seguente modo: L'orina, appena emessa da un individuo sano, veniva raccolta in una boccia, che mediante un sifone era connessa con una buretta graduata. Col metodo degli indicatori, e mediante il dispositivo già descritto in un altro lavoro (1), se ne determinava la reazione (concentrazione degli $H^{\cdot}$).

Ricordiamo che il metodo consiste nel paragonare il colorito, che prende l'orina, con quello che prende una soluzione campione il cui contenuto in idrogenione sia ben noto, in presenza della stessa quantità dello stesso indicatore. L'errore, che deriverebbe dal colorito proprio dell'orina, viene eliminato mediante il principio della sovrapposizione dei colori. Le soluzioni campioni da noi adoperate furono quelle consigliate dal Sörensen (2). Esse erano preparate in modo che la differenza fra i valori $p_{H^{\cdot}}$ di due soluzioni successive era di 0,1, e che era quasi sempre possibile di apprezzare approssimativamente il centesimo ($p_{H^{\cdot}}$ esprime il logaritmo negativo della concentrazione degli idrogenioni. Ad es., $p_{H^{\cdot}} = 6{,}04$ vuol dire che il logaritmo della concentrazione degli idrogenioni è — 6,04). In quanto agli indicatori adoperati, essi variarono con la zona di reazione esplorata, come appare dai dati analitici, che verranno appresso esposti.

Dopo avere con tale metodo determinata la concentrazione degli idrogenioni dell'orina normale, si determinava quella dell'orina in vario grado acidificata o alcalinizzata mediante aggiunta di un volume noto di HCl o di NaOH 0,1 n. Perchè queste aggiunte non apportassero alcuna modificazione nella concentrazione dell'orina investigata, nell'àmbito della stessa ricerca, l'orina venne in ogni caso diluita a metà: e precisamente 5 cc. vennero portati al volume di 10, mediante aggiunta di esclusiva acqua distillata (orina normale), o di $HCl + H_2O$, o di $NaOH + H_2O$.

L'orina artificiale venne da noi preparata sciogliendo in acqua distillata le seguenti sostanze, e portando tutto al volume d'un litro:

$Na_2HPO_4 + 2H_2O$	gr. 4,18	NaOH	1 n.	cc.	121,40
KCl	» 1,74	HCl	1 n.	cc.	109
$CaCl_2$	» 1,44	Urato solico		gr.	0,596
$MgSO_4 + 7H_2O$	» 2,04	Urea		»	20.
H_2SO_4 1 n.	cc. 17,44				

Tale composizione è stata detratta dai dati del Meyer (3). Rispetto alla composizione media dell'orina indicata dal Meyer, questa soluzione (il cui peso specifico a 15° è 1.025) ha un maggior contenuto di HCl di mol. 0.084.

(1) G. Quagliariello u. E. d'Agostino, *Verwendung der Indicatorenmethode beim Studium der Harnreaktion u. s. w.*, Deut. Medizin. Wochenschr, n. 46, an. 1912.

(2) Biochem. Zeitschr., Bd. 21 (1909), pag. 131.

(3) *Allg. Untersuchungen des Harns*, in Neuberg's Handbuch, Der Harn usw., pag. 4, an. 1911.

Ciò per la necessità di conferire alla soluzione stessa una reazione leggermente acida, ed evitare così la precipitazione dei fosfati. È notevole infatti che in questa orina artificiale è sufficiente una lieve alcalinità ($p_H = 6,5$) perchè i sali precipitino.

Nella nostra soluzione, inoltre, mancano l'acido ippurico e la creatinina, oltre ad altre sostanze organiche che, pure essendo contenute in traccia nell'orina, costituiscono, nell'insieme, più di 1 gr. °/₀₀ di sostanza. Ma, come appresso diremo, noi non crediamo che tali sostanze possano avere una grande importanza, per la forza neutralizzatrice dell'orina.

Nella tabella 1ª sono esposte alcune delle misure da noi eseguite in orine normali, e sull'orina artificiale. Tutti questi dati sono messi in grafica nella figura 1ª, segnando sulle ascisse il logaritmo della concentrazione degli idrogenioni (p_{H}.), e sulle ordinate la quantità in millimol di alcali o di acido aggiunto. Nella figura 2ª, infine, è messa in grafica colle stesse modalità, e sulla identica scala, la forza neutralizzatrice d'una soluzione di fosfato acido di potassio (KH_2PO_4) 0,05 mol. per litro, corrispondente approssimativamente alla concentrazione media dell'acido fosforico nell'orina. I dati sperimentali con i quali fu costruita tale curva, sono esposti nella tabella 2ª.

TABELLA I.

INDICATORE	Liquido campione	Millimol HCl aggiunte a 1 l. d'orina	p_H	INDICATORE	Liquido campione	Millimol NaOH aggiunte a 1 l. d'orina	p_H
			Orina normale 1ª.				
Paranitro-	Miscela di	0	5,75	Paranitro-	Miscela di	0	5,75
fenolo	fosfati	4	5,50	fenolo	fosfati	5	5,95
″	″	8	5,30	″	″	10	6.27
″	″	12	5,10	″	″	15	6,38
				″	″	20	6,40
Metil-	Citrato +	23	4,50	″	″	25	6,70
arancio	HCl	31	3,84	″	″	35	6.88
″	″	35	3,60	″	″	38	7.05
″	″	39	3,35				
″	″	43	3,15				
			Orina normale 2ª.				
Paranitro-	Miscela di	0	5,45	Paranitro-	Miscela di	0	5,45
fenolo	fosfati	5,5	5,30	fenolo	fosfati	2,4	5,56
″	″	8,0	5,21	″	″	4,8	5,61
″	″	10,7	5.10	″	″	7,2	5,71
″	″	15,1	5,05	″	″	9,6	5,82
				″	″	12	5,92
Rosso	Citrato +	22	4.70	″	″	18	6,12
metile	HCl	25,3	4,62	″	″	21	6,15
″	″	28,7	4,52	″	″	24	6,22
				″	″	27	6.32
Metil-	″	33	4,45	″	″	30	6.44
arancio	″	36	4.33	″	″	33	6,54
″	″	40	4,25	″	″	36	6.67
″	″	44	4,10	″	″	39	6,72
″	″	48	3,95	″	″	42	6.80
″	″	52	3,82	″	″	45	6.96
″	″	56	3,68				
″	″	60	3,53				
″	″	64	3,42				
″	″	68	3,25				
″	″	72	3,12				
			Orina artificiale.				
Paranitro-	Miscela di	0	5,55	Paranitro-	Miscela di	0	5,55
fenolo	fosfati	0,7	5,46	fenolo	fosfati	0,7	5,65
″	″	1,4	5,33	″	″	1,4	5,74
″	″	2,1	5,20	″	″	2,1	5,80
				″	″	2,8	5,85
Rosso	Citr. + NaOH	2,1	5,10	″	″	3,5	5,90
metile	″ + HCl	2,5	4,90	″	″	4,2	5,92
″	″	2,9	4,85	″	″	4,9	5,98
″	″	3,3	4,65	″	″	9,9	6,15
″	″	3,7	4,45	″	″	15,9	6,30
″	″	4,1	4,20	″	″	25,9	6,65
Metil-	″	4,1	4,17				
arancio	″	4,6	3,88				
″	″	5,1	3,68				
″	″	5,6	3,55				
″	″	6,1	3,42				
″	″	6,6	3,32				
″	″	7,1	3,25				
″	″	7,6	3,18				

La formazione di precipitato impedisce le misure nelle zone più alcaline.

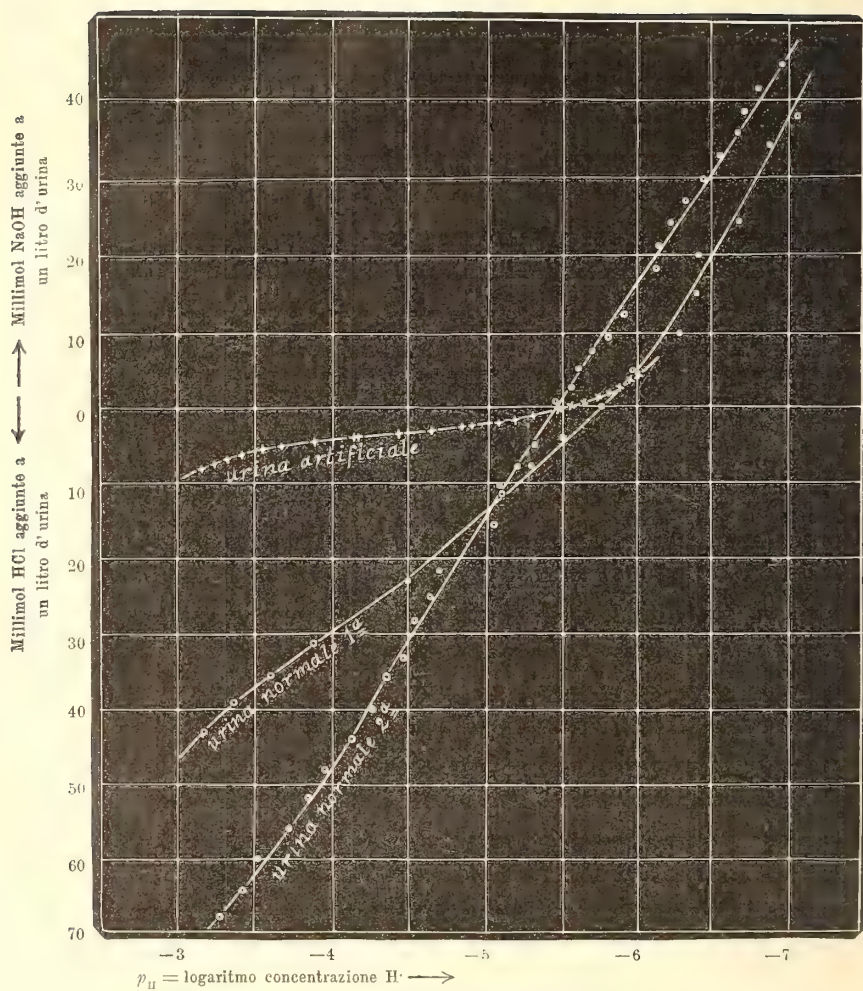
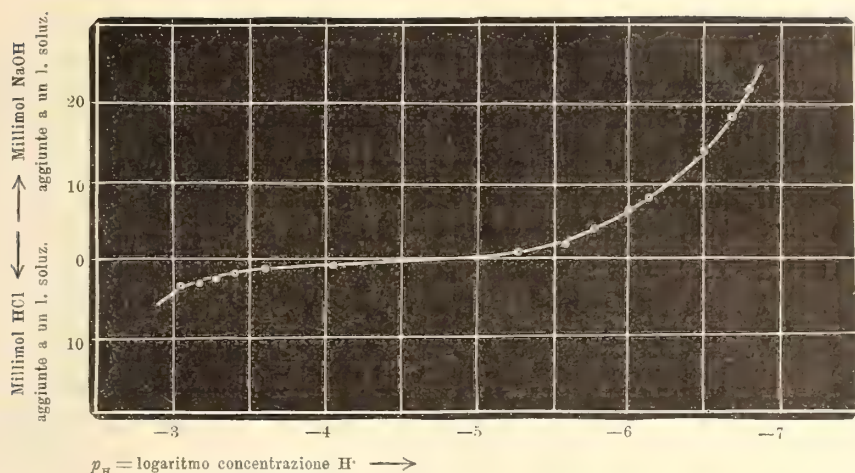



Tabella II.

Soluzione 0,05 mol. KH_2PO_4

Indicatore	Liquido campione	Millimol HCl aggiunte a 1 l. di soluzione	$p_{H^{\cdot}}$	Indicatore	Liquido campione	Millimol KaOH aggiunte a 1 l. di soluzione	$p_{H^{\cdot}}$
Metil-arancio	Citrato + HCl	0,6	4,05	Paranitro-fenolo	Miscela di fosfati	1,0	5,28
		1,2	3,60			2,0	5,58
»	»	1,8	3,40	»	»	4,0	5,78
»	»	2,5	3,30	»	»	6,0	6,00
»	»	3,1	3,20	»	»	8,05	6,15
»	»	3,8	3,05	»	»	14,05	6,50
»	»	4,1	3,05	»	»	18,1	6,70
				»	»	22,1	6,80

Uno sguardo alla figura 1ª mostra subito l'enorme differenza che passa tra la curva di forza neutralizzatrice delle orine fisiologiche e la curva di forza neutralizzatrice dell'orina artificiale.

A destra di $p_{H^\cdot} = 6$, le curve sono quasi parallele: il che vuol dire che da quel punto, per eguali aggiunte di alcali e di acidi, i liquidi subiscono le stesse variazioni di reazione; ma a sinistra di $p_{H^\cdot} = 6$, le curve divergono sensibilmente, e precisamente la forza neutralizzatrice dell'orina artificiale è notevolmente più piccola di quella dell'orina fisiologica. Se si paragona inoltre la figura 1ª con la 2ª, subito si osserva che la curva dell'orina artificiale somiglia moltissimo quella dell'acido fosforico. E adottando le espressioni già da noi adottate nel precedente lavoro (¹), diremo che la curva dell'urina artificiale presenta un deciso punto stechiometrico in corrispondenza di $p_{H^\cdot} = 4{,}40$, punto assai poco differente da quello che presenta l'acido fosforico ($p_{H^\cdot}$ = circa 4,70), come rilevasi dalla fig. 2ª. La curva dell'orina 1ª, invece, presenta appena un accenno di punto stechiometrico verso $p_{H^\cdot} = 4{,}5$; non ne presenta neppure traccia la curva dell'orina 2ª.

Come si possono spiegare tali differenze? Secondo a noi sembra, due sono le spiegazioni possibili:

1°) L'orina normale contiene in soluzione tutti i componenti fissati dalla analisi chimica, e che sono contenuti anche nella urina artificiale: ma essa contiene pure, oltre all'acido ippurico e alla creatinina, altre sostanze organiche poco note, sopra tutto dal punto di vista chimico-fisico, nella concentrazione complessiva di oltre l'1 ‰; ora, potrebbero appunto a tali sostanze essere imputate le differenze osservate nella curva di forza neutra-

(¹) Nernst-Festschrift, loc. cit.

lizzatrice dell'orina artificiale e dell'acido fosforico da una parte, e dell'orina fisiologica dall'altra.

2°) L'orina non conterrebbe in soluzione tutti preformati i componenti fissati dalla analisi chimica: in altre parole, l'orina avrebbe una composizione alquanto differente da quella ordinariamente ammessa, nel senso che non tutti i componenti si trovano in essa isolati e distinti quali soltanto l'analisi è in grado di svelarli. Ad esempio, l'acido fosforico potrebbe non essere contenuto come tale nell'orina, ma combinato con qualche altra sostanza, poniamo con l'acido urico. Ne risulterebbe un nuovo corpo, le cui costanti chimico-fisiche sarebbero differenti da qnelle dell'acido fosforico, ed allora la curva di forza neutralizzatrice deve essere naturalmente diversa da quella dell'acido fosforico. Basterebbe infatti ammettere che questo nuovo acido avesse una costante di dissociazione più debole di quella dell'acido fosforico per spiegare come la forza neutralizzatrice dell'orina sia tanto maggiore di quella di una soluzione equimolecolare di acido fosforico.

Per la prima ipotesi non vi è alcuna difficoltà ad ammettere che le sostanze organiche dell'orina, ancora poco note, siano degli elettroliti deboli con caratteri acidi, basici o anfoteri, tali da modificare la forza neutralizzatrice dell'orina stessa nel dominio di reazione esaminato. Ma quello che è più difficile ad ammettere è che esse possano produrre effetti tanto notevoli, data la loro concentrazione e tenuto anche conto che si tratta di sostanze il cui peso molecolare è piuttosto elevato (es. aminoacidi, acidi grassi ecc.).

Contro la seconda ipotesi, invece, noi non vediamo alcuna obiezione grave. Anzi, a favore di essa, e, più precisamente, dell'esempio da noi scelto, si possono fare varie osservazioni: 1°) È nota la facilità con cui l'acido fosforico si combina con alcune sostanze organiche, specie azotate, per formare acidi complessi, la cui costante di dissociazione è, in generale, più debole di quella dell'acido fosforico (es. acido amido-fosforico) ([1]). 2°) Noi non sappiamo ancora in quale stato l'acido urico si trova nell'orina, chè tutte le ricerche fin'oggi eseguite mostrano che la sua concentrazione in questo liquido dell'organismo supera sensibilmente quella consentita dai limiti di solubilità dei suoi sali, specie in presenza di Na Cl ([2]). 3°) Dalle nostre ricerche risulta che i fosfati, nell'orina artificiale, sono molto più facilmente precipitabili che non nell'orina fisiologica. Basta infatti una reazione neutra o debolissimamente alcalina, per provocarne la precipitazione. Ciò potrebbe trovare la sua spiegazione appunto nel fatto che nell'orina fisiologica l'acido fosforico, in tutto o in parte, non si trova come tale in soluzione, mentre come tale si trova

([1]) Vedi, a questo proposito, Schenk, *Prosphor*, in Abbeg's Anorg. Chem., Bd. 3, Abth. 3, pag. 463, an. 1907.

([2]) E. D'Agostino, *Influenza di solubilità esplicata dal cloruro sodico sull'urato monosodico*. Rend. Soc. chim. italiana (2), vol. 2°, fasc. 6, an. 1910.

indubbiamente nell'orina artificiale, essendo chiaro che la formazione di un qualsiasi complesso non può avvenire per il semplice contatto, a temperatura ambiente, delle due sostanze. 4°) Ricordiamo, infine, che gran parte dell'acido fosforico ha la stessa origine dell'acido urico: le nucleine. Naturalmente, non tutto l'acido fosforico dovrebbe essere combinato, e dalle variazioni della percentuale libera dipenderebbero sopra tutto le differenze fra le varie orine.

Fisiologia. — *Sull'adattamento degli Anfibî all'ambiente liquido esterno, mediante la regolazione della pressione osmotica dei loro liquidi interni:* III. *Proprietà chimiche e fisico-chimiche dei liquidi interni di animali tenuti in acqua distillata ed in soluzioni Ringer ipertoniche.* Nota di BRUNO BRUNACCI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Nelle due Note precedenti ho riferito i resultati delle esperienze relative al limite massimo di adattamento, ed i fenomeni constatabili ad una semplice osservazione. Riferisco ora i dati analitici chimici e fisico-chimici relativi al sangue, alla linfa dei sacchi ed all'urina di animali tenuti in *acqua distillata* ed in *soluzioni Ringer ipertoniche*, dopo aver soggiornato — come si disse — in acqua di condotta fino a depurazione.

Su i varî liquidi raccolti — come pure sul liquido ambiente — vennero determinati il Δ col Beckmann e la resistenza elettrica a 22° C. al Ponte di Kohlrausch.

Per il sangue si fecero queste determinazioni dapprima sul sangue *in toto* dopo defibrinazione; e successivamente sul siero dello stesso, ottenuto mediante centrifugazione (20' con centrifuga elettrica a 3000 giri al 1'). Tanto sul siero di sangue, quanto sulla linfa dei sacchi defibrinata, si determinarono inoltre il residuo secco a 110° C., le ceneri, e l'N totale col metodo Kjeldahl.

Le esperienze sono state divise nelle serie seguenti: SERIE *A*: *Rane escul. estive tenute in acqua distillata.* — SERIE *B*: *Rane esculente estive tenute per un breve periodo di tempo in soluzione Ringer ipertonica massima.* — SERIE *C*: *Rane esculente estive tenute per un breve periodo di tempo in soluzione Ringer ipertonica ultramassima.* — SERIE *D*: *Rane esculente estive tenute per un lungo periodo di tempo in soluzione Ringer ipertonica*: a) *soluzione leggermente ipertonica*; b) *soluzione più ipertonica.*

I resultati delle analisi sono riportati nelle annesse tabelle.

Riserbando la discussione di essi nel riassunto generale critico che seguirà l'esposizione di tutti i dati sperimentali, mi limito ora alla loro semplice esposizione.

Relativamente alle *rane provenienti dalla medesima località* — *tenute in acqua distillata* (Tab. 1ª) — si constata che il sangue *in toto*, defibrinato, non raggiunse mai una concentrazione molecolare nè superiore a $\Delta = 0°,450$ nè inferiore a $\Delta = 0°,415$, con una media di $\Delta = 0°,439$. Così pure per il *siero* dello stesso sangue il valore massimo raggiunto è stato di $\Delta = 0°,435$, ed il minimo di $\Delta = 0°,395$, con una media $= 0°,410$.

La resistenza elettrica a 22° C. raggiunse il valore massimo di 55 ohms per il sangue *in toto*, ed il valore minimo di 44 ohms con una media di 49 ohms; mentre per il siero i rispettivi valori furono 38 ohms come massimo, e 31 ohms come minimo, con una media di 34 ohms.

Ho constatato (cfr. tab. 1ª esp. 5ª) che gli *animali provenienti da altra località* (Grosseto) presentavano — in condizioni sperimentali identiche — una concentrazione molecolare del loro sangue e del siero, notevolmente superiore a quella di tutte le altre rane esculente provenienti dai dintorni di Siena; *il che fa pensare alla possibile fissazione, nel sangue, di caratteri osmotici acquisiti dall'ambiente.*

Una prova sperimentale di questa possibile fissazione, nel sangue, di caratteri umorali acquisiti potrebbe essere anche fornita dal fatto, da me constatato, che le rane, le quali hanno soggiornato per alcuni giorni in ambiente ipertonico, quando siano poi trasportate nell' acqua dolce corrente (acqua piovana, $\Delta = 0°,01$), non raggiungono più (almeno entro il tempo di durata delle esperienze) quella concentrazione molecolare minima del loro sangue, alla quale invece arrivano se sono poste in quella medesima acqua dolce, senza essere state in precedenza in soluzione ipertonica (cfr. tabella 1ª e tab. 7ª [nota 4ª]).

Il contenuto in azoto totale del siero, risultò in media = gr. 0,56 %; il residuo secco = gr. 3,54 %: dei quali, gr. 0,30 % appartenenti alle ceneri, e gr. 3,23 % alle sostanze organiche.

Mentre i valori relativi al Δ rappresentano il limite minimo al quale l'animale può giungere, gli altri valori vanno invece soggetti ad oscillazioni notevoli, perchè l'animale utilizza ora più le sostanze inorganiche, ed ora più quelle organiche, per raggiungere quel livello di concentrazione molecolare che gli permetta la vita nell'ambiente mutato.

Come risulta dalle altre tabelle, l'organismo vivo della rana si adatta all'aumentata concentrazione dell'ambiente liquido esterno elevando la concentrazione dei suoi liquidi interni. *Questo aumento è fatto, in primo tempo, a spese sopratutto degli elettroliti dell'ambiente, mentre successivamente esso è, invece, più a spese di sostanze organiche osmoticamente attive, costruite dall'organismo stesso dell'animale.* Ciò si rileva sopratutto confrontando i dati analitici della tabella 6ª (nota 4ª) con quelli delle tabelle 2-4-5 riportate in questa Nota. Infatti, mentre il sangue e la linfa di rane, che sono state in ambiente ipertonico *poche ore* (da 6 a 24 ore; Cfr.

tab. 6ª), contengono successivamente meno azoto totale, minor residuo secco, minore quantità di sostanze organiche, e le sostanze inorganiche vanno al contrario gradatamente aumentando; nel sangue, invece, e nella linfa di rane che hanno soggiornato *varî giorni* in ambiente ipertonico, il contenuto in azoto totale, in residuo secco e in sostanze organiche, aumenta successivamente, mentre gradatamente diminuiscono le sostanze inorganiche.

In modo analogo si comporta la conducibilità elettrica della linfa e del sangue, la quale va crescendo nelle prime ore, mentre nei successivi periodi dell'adattamento essa diminuisce. Tanto nel primo caso (soggiorno di poche ore in ambiente ipertonico), quanto nel secondo caso (soggiorno di parecchi giorni), *la pressione osmotica del sangue e della linfa tende sempre a portarsi ad un livello superiore a quello dell'ambiente*; diguisachè, venendo ad aumentare la concentrazione molecolare di quest'ultimo per l'eliminazione di prodotti catabolici dell'organismo (secrezione cutanea, secrezione urinaria, secrezione del canale digerente) contenenti sostanze osmoticamente attive (urea, sali degli acici biliari, ecc.), aumentano di pari passo i valori del Δ del sangue e della linfa. Ciò si rileva anche dall'analisi dei valori di Δ e della conducibilità elettrica del *liquido-ambiente* (cfr. tabelle 4ª e 5ª). Si osserva, infatti, che, mentre entrambi i valori si abbassano nei primi 8 giorni di permanenza degli animali nel liquido, nei giorni successivi il Δ va sempre aumentando, mentre il contenuto in elettroliti ritorna al valore iniziale e vi si mantiene costante.

Questi resultati mi sembra abbiano importanza anche per la risoluzione del dibattuto problema della permeabilità, in doppio senso, della cute degli anfibî per gli elettroliti, oltre che per l'acqua.

Circa *l'urina*, si constata che essa ha una concentrazione molecolare per lo più vicina a quella dell'ambiente; ma che talora può anche sorpassarla notevolmente, come si è verificato, ad es., in una delle esperienze eseguite con la soluzione Ringer ipertonica ultramassima (cfr. tab. 3ª, esp. 1ª).

Un altro fatto, sul quale è richiamata l'attenzione dell'osservatore durante lo svolgersi dei fenomeni di adattamento, è *la successione con la quale si formano la linfa e l'urina.*

Dapprima si forma infatti la linfa e poi l'urina. La prima va gradatamente crescendo nelle prime ore e si mantiene in notevole quantità per i primi 8-10 giorni; poi va di mano in mano diminuendo, fino a scomparire, infine, del tutto. La seconda si forma più tardi dell'altra, ma la sua eliminazione nell'ambiente è continua.

Dalle presenti ricerche risulta, inoltre, che *in questi fenomeni di regolazione osmotica prendono parte diversa i corpuscoli ed il siero del sangue.*

Serie **A.**

TABELLA 1ª.

Rane esculente estive, tenute in acqua distillata.

NUM. E DATA		Δ	R_{22° (in Ohm) [1]	Azoto totale gr. %	Residuo secco a 110° gr. %	Ceneri gr. %	Sostanze organiche gr. %	OSSERVAZIONI
1) 20 VII 1911	Sangue defibrinato	0°.450	55	. . .	. . .	. . .	. . .	Da 15 rane, in acqua distillata, per tre giorni. Niente urina, nè linfa nei sacchi
2) 23-27 VII 1911	Sangue defibrinato	0.450	55	. . .	. . .	. . .	. . .	Da 20 rane, in acqua distillata, per tre giorni Niente urina, nè linfa nei sacchi.
» »	Siero dello stesso	0.395	—	. . .	. . .	. . .	. . .	
3) 5-12 VIII 1911	Sangue defibrinato	0.440	55	. . .	. . .	. . .	. . .	Da 20 rane, in acqua distillata, per sei giorni. Niente urina, nè linfa nei sacchi.
4) 14-18 VIII 1911	Sangue defibrinato	0.430	45	. . .	. . .	. . .	. . .	Da 26 rane, in acqua distillata, per quattro giorni. Niente urina, nè linfa nei sacchi.
» »	Siero dello stesso	0.395	38	0.518	3.396	0.297	3.096	
5) 28 VIII-2 IX '911	Sangue defibrinato	*0.500*	*50*	. . .	. . .	. . .	. . .	[Da 27 rane, provenienti da Grosseto, tenute 4 giorni in acqua distillata. Niente urina, nè linfa.]
» »	Siero dello stesso	*0.485*	*35*	—	. . .	. . .	. . .	
6) 23 VII 1912	Sangue defibrinato	0.415	45	. . .	. . .	. . .	. . .	Da 25 rane, in acqua distillata, per 4 giorni. Niente urina, nè linfa.
» »	Siero dello stesso	0.415	35	—	. . .	. . .	. . .	
7) 30 VII 1912	Sangue defibrinato	0.450	44	. . .	. . .	. . .	. . .	Da 21 rane, in acqua distillata, per 4 giorni. Scarsa urina. Niente linfa.
» »	Siero dello stesso	0.435	31	0.610	3.685	0.315	3.370	
MEDIE	*Sangue defibrinato*	*0.439*	*49*	—	—	—	—	
	Siero dello stesso	*0.410*	*34*	*0.564*	*3.540*	*0.306*	*3.233*	

(1) La capacità di resistenza del vaso adoperato era = 0.31272 a 22° C.

Serie B. TABELLA 2ª.

Rane esculente estive, tenute per un breve periodo di tempo in soluzione ipertonica massima.

(Soluzione Ringer contenente il 10 °/₀₀ di NaCl + gli altri sali in proporzione).

NUM. E DATA		Δ	$R_{22°}$ (in Ohm)	N tot. gr. °/₀	Residuo secco a 110° C. gr. °/₀	Ceneri gr. °/₀	Sostanze organiche gr. °/₀	
1) 20-21 VIII 1911	Liquido ambiente	0°.650	18.5	...	...	...	...	(1)
» »	Sangue defibrinato	0.700	26	...	...	...	...	
» »	Siero dello stesso	0.700	21	0.493	3.283	0.750	2.533	
» »	Linfa dei sacchi defibrinata	0.645	19.5	0.246	2.050	0.550	1.500	
» »	Urina	—	—	—	—	—	—	
2) 20-26 VIII 1911	Liquido ambiente	0.700	18.5	—	...	...	...	(2)
» »	Sangue defibrinato	0.740	27	—	...	...	...	
» »	Siero dello stesso	0.705	24	0.601	3.680	0.613	3.067	
» »	Linfa defibrinata	0.720	20	0,274	1.980	0.580	1.400	
» »	Urina	0.695	21	—	—	—	—	

Serie C. TABELLA 3ª.

Rane esculente estive, tenute per un breve periodo di tempo in soluzione ipertonica ultramassima.

(Soluzione Ringer contenente l'11 °/₀₀ di NaCl + gli altri sali in proporzione).

NUM. E DATA		Δ	$R_{22°}$ (in Ohm)	N tot. gr. °/₀	Residuo secco a 110° C. gr. °/₀	Ceneri gr. °/₀	Sostanze organiche gr. °/₀	
1) 5-12 VIII 1911	Liquido ambiente	0°.765	16	...	...	...	...	(3)
» »	Sangue defibrinato	0.750	24	...	...	...	...	
» »	Siero dello stesso	—	—	...	...	...	...	
» »	Linfa defibrinata	0.745	—	...	...	...	...	
» »	Urina	0.845	16.5	...	...	...	...	
2) 29 VIII-2 IX 1911	Liquido ambiente	0.775	17.5	...	...	...	...	(4)
» »	Sangue defibrinato	0.780	30	...	...	...	...	
» »	Siero dello stesso	0.725	19.5	0.607	3.970	0.622	3.347	
» »	Linfa defibrinata	0.760	19.0	0.246	perduto!	0.750	—	
» »	Urina	0.690	18.0	0.092	...	...	...	

(1) Si pongono in 15 litri di soluzione Ringer ipertonica (NaCl gr. 10; KCl gr. 0.107; $CaCl_2$ gr. 0.142; $NaHCO_3$ gr. 0.142 °/₀₀), sessanta rane, tenute prima in acqua di condotta sino a depurazione, allo scopo di esaminarle dopo tempi diversi. — Da 20 rane: *Dopo 28 ore* di permanenza nella soluzione ipertonica. — L'urina non si è ancora formata. La linfa dei sacchi è scarsa (da 20 rane, se ne raccolgono 5 cmc.).

(2) Da 20 rane delle precedenti. *Dopo 6 giorni* di permanenza nella soluzione ipertonica. — L'urina è molto abbondante. Così pure la linfa (da 20 rane, circa 12 cmc.).

(3) Si pongono 30 rane in soluzione NaCl gr. 11 °/₀₀, KCl gr. 0.117 °/₀₀, $CaCl_2$ e $NaHCO_3$ gr. 0,1571 °/₀₀. Vi si lasciano *per sei giorni*. Ne muoiono 10. Si raccolgono i liquidi dalle rimanenti. — La linfa è assai scarsa. L'urina abbondantissima. — Il liquido ambiente si esamina contemporaneamente al sangue, cioè dopo 6 giorni di soggiorno degli animali.

(4) Si pongono 30 rane in soluzione ipertonica *ultramassima*. Vi si lasciano *3 giorni*. — La linfa è scarsa. L'urina è molto abbondante. — Si nota la presenza di *liquido tra i tessuti*, in quasi tutti gli animali. — I polmoni sono molti rigonfi. Il sangue è oscuro e denso; forma abbondante coagulo.

Tabella 4ª.

Serie **D.** *Rane esculente estive, tenute per un lungo periodo di tempo in soluzione ipertonica.*

a) *Soluzione leggermente ipertonica* (Ringer, contenente l'8 ‰ di Na Cl + gli altri sali in proporzione).

Numero, giorno e data		Δ	$R_{22°}$ (in Ohm)	N tot. gr. %	Residuo secco a 110° C. gr. %	Ceneri gr. %	Sostanze organiche gr. %	
1) 10° giorno (24 VII 1912)	Liquido ambiente	0°.510	22	—	...	...	...	(1)
» »	Sangue defibrinato	0.540	30	—	...	...	...	
» »	Siero dello stesso	0.530	22	0.420	2.260	0.349	1.911	
» »	Linfa defibrinata	0.520	26	0.246	1.431	0.576	0.855	
» »	Urina	—	—	—	—	—	—	
2) 21° giorno (3 VIII 1912)	Liquido ambiente	0.540	22	—	...	...	...	(2)
» »	Sangue defibrinato	0.580	33	—	...	...	...	
» »	Siero dello stesso	0.590	29	0.567	2.441	0.378	2.063	
» »	Linfa defibr. (*molta*)	0.560	25	0.282	1.342	0.469	0.873	
» »	id. (*poca*)	0.560	27	0.341	1.648	0.393	1.255	
» »	Urina	—	—	...	...	...	...	
3) 31° giorno (13 VIII 1912)	Liquido ambiente	0.565	22	—	...	...	...	(3)
» »	Sangue defibrinato	0.605	32	—	...	...	...	
» »	Siero dello stesso	0.590	27	0.588	2.715	0.217	2.498	
» »	Linfa defibrinata	0.595	27	0.403	1.798	0.299	1.499	
» »	Urina	—	—	—	—	—	—	

	Giorni	Liquido Ambiente Δ	Liquido Ambiente $R_{22°}$ (Ohm)
1)	*	0°.510	22
	1	0.495	24
	2	0.485	23
	3	0.475	23
	4	0.500	24
	5	0.485	23
	6	0.495	24
	7	0.500	23
	8	0.470	23
	9	0.480	23
	10	0.510	22
2)	12	0.520	22.5
	14	0.525	22
	16	0.515	22
	18	0.550	22
	21	0.540	22
3)	22	0.570	21
	24	0.550	22
	26	0.555	22
	28	0.555	22
	31	0.565	22

(1) Si mettono 76 rane in soluzione Ringer leggermente ipertonica (Na Cl gr. 8 per mille). Allo scuro. Temperatura ambiente, circa 12° C. *Dopo 10 giorni*, sono tutte vive e vivaci. Si estrae il sangue da 20 rane. *Sangue* fluido acquoso. Coagula più lentamente del solito. *Linfa* in quantità *enorme*. Da 20 rane, circa 65 cmc., giallo citrino-chiara, spontaneamente coagulabile in una *massa gelatinosa*. Niente *urina* in vescica. Liquido nella cavità del corpo e tra i muscoli. Poco o punto nello stomaco e nell'intestino. Cistifellea normalmente ripiena.

(2) *Dopo 21 giorni*, nessuna rana è morta da sè. Si estrae il sangue da 20 rane delle 56 rimaste. **Delle 56** rane, solo **19** hanno *linfa* abbondantissima nei sacchi: e sono le più grosse. Le altre 37 sono quasi senza linfa affatto o ben poca. (Da 15 di queste ultime rane se ne ricavano 12 cmc.; mentre da 5 di quelle con molta linfa, se ne ottengono 40 cmc.). La linfa delle rane con poca linfa è più gialla e più densa dell'altra. Entrambe spontaneamente coagulabili. Il *sangue* esce difficilmente. Scarsa o punta *urina* in vescica. Così pure è scarso il *liquido* nella cavità del corpo, nello stomaco e nell'intestino. Cloaca con parecchia bile addensata. Il liquido ambiente è verdastro.

(3) *Dopo 31 giorni*, nessuna rana è morta da sè. Nella 31ª giornata, un terzo delle rane contiene ancora molta *linfa* nei sacchi; due terzi, poca o punta. Coagula meno degli altri giorni. *Stomaco, intestino, cloaca* vuoti o quasi. Le rane che hanno molta linfa nei sacchi, contengono altresì abbondante liquido nella cavità del corpo.

* Liquido ambiente, appena preparato.

Tabella 5ª.

Serie **D.** *Rane esculente estive, tenute per un lungo periodo di tempo in soluzione ipertonica.*

b) *Soluzione più ipertonica* (Ringer, contenente circa il 10 ‰ di NaCl + gli altri sali in proporzione).

Numero, giorno e data		Δ	R_{22° (in Ohm)	N tot. gr. %	Residuo secco a 110° C. gr. %	Ceneri gr. %	Sostanze organiche gr. %		Giorni	Liquido Ambiente Δ	Liquido Ambiente R_{22° (Ohm)
1) 11° giorno (9 IX 1912)	Liquido ambiente	0°.610	19	—	. . .	. . .	. . .	(1)	*	0°.620	19
" "	Sangue defibrinato	0.640	27	—	. . .	. . .	. . .		2	0.605	20
" "	Siero dello stesso	0.645	23	0.514	3.051	0.488	2.563		4	0.610	20
" "	Linfa defibrinata	0.665	22.5	0.336	2.171	0.538	1.633		6	0.595	20
" "	Urina	0.620	—	0.165	—	—	—		8	0.595	19
									10	0.620	19
									11	0.610	18
2) 21° giorno (19 IX 1912)	Liquido ambiente	0.655	19	—	. . .	. . .	. . .	(2)	12	0.645	19
" "	Sangue defibrinato	0.700	33	—	. . .	. . .	. . .		14	0.640	19
" "	Siero dello stesso	0.690	25	0.690	4.136	0.404	3.732		16	0.640	19
" "	Linfa defibrinata	0.725	23	0.427	2.277	0.442	1.835		18	0.615	19
" "	Urina	—	—	—	—	—	—		21	0.655	19

(1) Si mettono 70 rane in soluzione Ringer ipertonica (NaCl, circa gr. 10 ‰). Allo scuro. Temperatura ambiente, circa 12° C. Si cerca di impedire quanto più è possibile l'evaporazione del liquido coprendo il recipiente con un panno umido (che si rinnova ogni giorno) e mettendo al di sopra di questo un coperchio di vetro. — *Dopo 11 giorni*, le rane sono tutte vive e vivaci. Se ne uccidono 20 per raccoglierne il sangue. Circa la metà hanno molta *linfa* nei sacchi: le altre, poca o punta (se ne raccolgono cmc. 18 circa, da 9 rane delle 20). *Meno coagulabile* di quella delle rane tenute in soluzione meno concentrata. Pochissima *urina*. *Sangue* più denso, coagulablle più facilmente. Il *liquido ambiente* si è colorito in verde, prima di quello meno concentrato.

(2) *Dopo 21 giorni*, una sola rana si è trovata morta. Si estrae il sangue da 22 rane. Solo 1/3 circa delle rane contiene *linfa* nei sacchi (da 7 rane si raccolgono cmc. 13 circa di linfa). Le altre non ne hanno. Tale linfa è di colore giallo-citrino-chiara; spontaneamente coagulabile. *Sangue* denso coagulabile. Dopo centrifugazione, il *siero di sangue* era molto colorito in rosso (emolisi pronunciata). Forse da ciò dipende in parte l'aumentata quantità di N totale e delle sostanze organiche.

* Liquido ambiente, appena messevi le rane.

Patologia. — *Le oscillazioni del tono negli atrii del cuore in degenerazione grassa* (¹). Nota di V. Scaffidi, presentata dal Corrisp. G. Galeotti.

In due precedenti pubblicazioni (²) sono stati resi noti i risultati delle ricerche da me compiute sulla curva di contrazione, sul periodo di latenza, sulla fase refrattaria, sulla soglia di eccitabilità, e sugli effetti della stimolazione ritmica e tetanica e della faradizzazione del vago sulla funzione degli atrii del cuore in degenerazione grassa. Argomento di queste nuove ricerche è lo studio di un'altra caratteristica proprietà funzionale del cuore, e specie degli atrii di alcuni animali, cioè delle oscillazioni del tono. Sono stati studiati, oltre le oscillazioni del tono negli atrii in degenerazione grassa, gli effetti che su di esse inducono la faradizzazione del vago e del simpatico e la stimolazione diretta della parete atriale.

Le ricerche furono compiute sugli atrii del cuore di *Emys europaea*; la degenerazione grassa veniva provocata mediante ripetute iniezioni di piccolissime quantità di fosforo: della parete atriale di ciascun cuore, come pure della porzione ventricolare, veniva constatato il grado di degenerazione grassa, mediante esame istologico.

Le ricerche furono contemporaneamente compiute su atrii di cuori normali.

La tecnica adoperata per la registrazione grafica e la stimolazione della parete atriale e dei nervi vago e simpatico è la stessa di quella da me seguìta nelle prededenti ricerche.

La proprietà del tessuto muscolare di modificare continuamente il proprio tono fondamentale, come è noto, è stata scoperta e studiata dal Fano negli atrî di *Emys europaea*. In seguito lo studio di tale fenomeno è stato ripreso e ampiamente svolto dal Bottazzi.

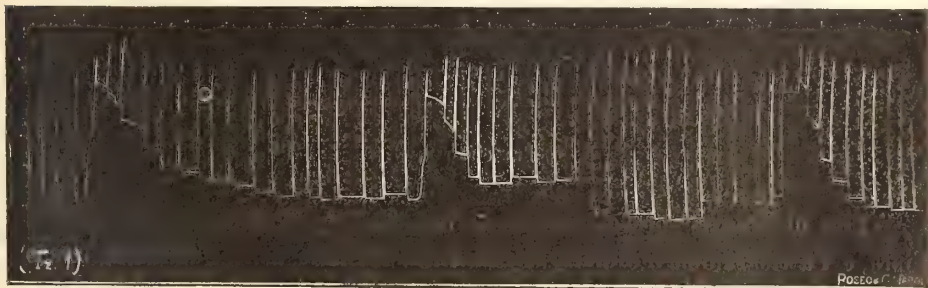
Il Fano (³) stabilì le proprietà caratteristiche che accompagnano le oscillazioni del tono, le quali non sono ritmiche, non sono sincrone nei due atrî dello stesso cuore, ma possono persistere anche quando la funzione ritmica fondamentale del cuore è scomparsa.

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di patologia generale della R. Università di Napoli, diretto dal prof. G. Galeotti.

(²) Scaffidi V., Archiv für (Anat. u.) Physiologie, an. 1908 e 1909.

(³) Fano G., Lo sperimentale, an. 1886.

Dal Bottazzi [1] sono state in seguito riscontrate le oscillazioni del tono negli atrî del cuore di altri animali, oltre la tartaruga; e sono state ampiamente studiate, specie nei muscoli lisci. Bottazzi studiò anche gli effetti della faradizzazione del vago e del simpatico sulle oscillazioni del tono degli atrî di *Emys*; e stabilì che mentre la stimolazione del vago esagera il tono atriale (e quindian che le oscillazioni caratteristiche), la stimolazione del simpatico abbassa il tono e tende a deprimere le oscillazioni, che in qualche caso finiscono con lo scomparire temporaneamente del tutto.

Secondo Rosenzweig [2] invece, il vago non avrebbe la proprietà di regolare, nè la sua stimolazione avrebbe la facoltà di esagerare il tono atriale.

Tracciato 1.

1. *Le oscillazioni del tono negli atrii in degenerazione grassa.*

Un fatto che facilmente risalta nello studio della funzione degli atrii del cuore in degenerazione grassa è la quasi costante presenza di oscillazioni del tono, le quali si riscontrano con la stessa frequenza che negli atrii di cuori normali. Come in questi ultimi, le oscillazioni del tono compaiono spontaneamente, senza che si apporti al cuore, lasciato attaccato all'animale, alcuno stimolo, e vengono facilmente suscitate in molti casi, nei quali non si manifestano spontaneamente, da stimoli varî: legatura del setto atrio-ventricolare, stimolazione intensa del vago, stimolazione diretta della parete atriale, stanchezza funzionale dell'atrio.

Tutte le varie forme di oscillazioni del tono descritte negli atrii normali, e che si possono riscontrare in essi, ricompaiono negli atrii in degenerazione grassa; la differenza fondamentale che si nota in questi ultimi, consiste in una quasi costante, più o meno accentuata lentezza della funzione ritmica; nella modificazione del ritmo fondamentale, a causa dello stato di degenerazione del cuore; nella escursione sistolica, generalmente meno ampia che negli atrii normali.

Un esempio di oscillazioni del tono in atrio a ritmo lento si ha nel tracciato 1.

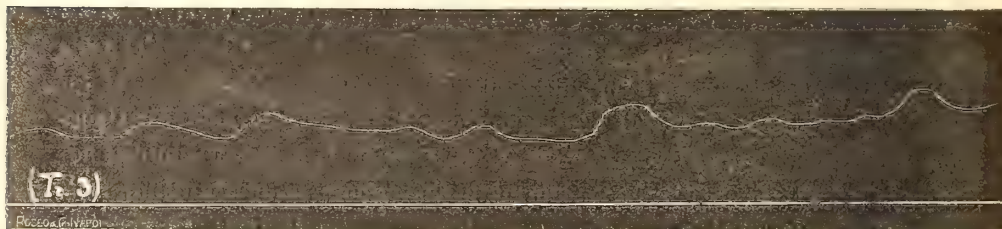
(1) Bottazzi F., Archives ital. de biologie, an. 1900 e 1901.
(2) Rosenzweig E., Archiv. für (Anat. u.) Physiologie, an. 1913.

Esso registra l'atriogramma di un cuore di *Emys* in degenerazione grassa intensa, come si è rilevato dall'esame istologico del cuore, il quale si contraeva ancora energicamente, ma con ritmo lento. È notevole in questo caso la rapidissima elevazione del tono, che si può dire raggiunga il massimo in una o due contrazioni ritmiche successive, e il ritorno lento e progressivo del tono all'ascissa.

Tracciato 2.

Una differenza notevole esiste certamente fra l'atriogramma, di cui sopra, e l'atriogramma ordinario di un cuore normale, come quello registrato nel tracciato 2.

La velocità di spostamento del cilindro registratore è per questo tracciato identica a quella del tracciato precedente. Nel tracciato 2 però si ha un ritmo normale; e le oscillazioni del tono si svolgono lentamente, progressivamente, sia nella fase di « aumento », sia nella fase di « discesa ».

Talvolta invece l'atriogramma del cuore in degenerazione grassa appare costituito da una linea sinuosa, irregolare, leggermente seghettata, in cui la funzione ritmica fondamentale dell'atrio è quasi nulla, mentre persiste ancora visibilissima e intensa la funzione tonica.

Tracciato 3.

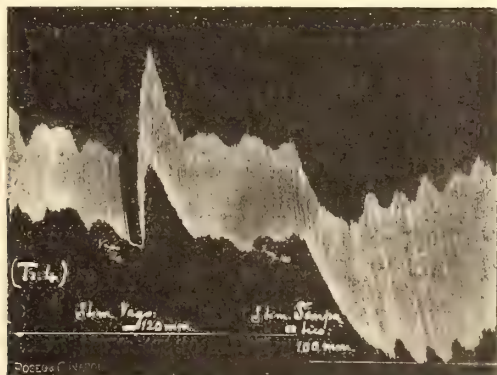
Un esempio si ha nel tracciato 3, in cui è registrata la funzione atriale di un cuore in degenerazione grassa intensa, dopo circa mezz'ora da che era stato sospeso alla leva di Engelmann. La funzione tonica è ancora accentuata e si svolge con oscillazioni più o meno ampie che ricordano esattamente le oscillazioni del tono di un atrio normale, ma che ne differiscono profonda-

mente per la quasi completa assenza della funzione ritmica fondamentale, che nel tracciato si manifesta sotto forma di piccoli punti nodali, sulla linea che segna le oscillazioni del tono.

Tra questi due estremi, cioè fra l'atriogramma del tracciato 1 e quello del tracciato 3, è compresa una grande serie di variazioni che presentano le oscillazioni del tono degli atrii in degenerazione grassa, la cui funzione tonica differisce sostanzialmente dalla funzione tonica degli atrii normali, per le profonde modificazioni che si manifestano nella funzione ritmica.

Atriogrammi normali che, per quello che riguarda le oscillazioni del tono, ricordano molto da vicino gli atriogrammi del cuore in degenerazione grassa, si ottengono in seguito a lavoro prolungato e negli stadii premortali del cuore normale, e spesso in seguito al disseccamento della parete atriale lasciata sospesa alla leva scrivente di Engelmann e non convenientemente irrorata con soluzione fisiologica.

2. *Effetti della faradizzazione del vago e del simpatico sulle oscillazioni del tono dell'atrio in degenerazione grassa.*

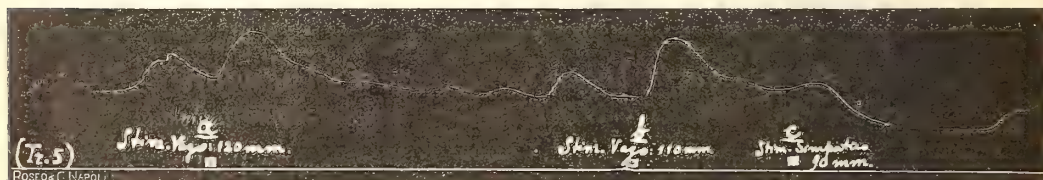
La faradizzazione del vago e del simpatico provoca, nelle linee generali, sull'atrio in degenerazione grassa gli stessi effetti che sull'atrio nor-

Tracciato 4.

male. In questo, come è noto dalle ricerche del Bottazzi, la stimolazione del vago determina un aumento, e la stimolazione del simpatico un abbassamento del tono.

Un bellissimo esempio di tali fatti è fornito dal tracciato 4, in cui è registrato l'atriogramma di un cuore normale di *Emys*. Alla stimolazione « effettiva » del vago, alla stimolazione cioè così intensa da provocare l'arresto della funzione ritmica fondamentale, succede la ripresa del ritmo con contrazioni basse che si seguono con ritmo leggermente rallentato, e un aumento notevole rapido del tono, che, nel tempo necessario all'atrio per

compiere una diecina di contrazioni, raggiunge il limite massimo; si avvera poscia un abbassamento del tono graduale e lento, che ritorna mano mano al grado normale.

La stimolazione del simpatico, praticata poco dopo che la parete atriale ha ripreso il tono normale, determina un evidente abbassamento del tono stesso e un contemporaneo aumento della escursione sistolica dell'atrio.

Nessun dubbio vi ha che nel cuore normale, quando il vago e il simpatico siano stati accuratamente isolati e anatomicamente rispettati, specie se la stimolazione faradica si pratica sul cuore destro, i fatti si svolgono come si è veduto nel tracciato 4, che illustra e conferma i fenomeni già osservati dal Bottazzi. Non risultano quindi fondate le eccezioni opposte da Rosenzweig a tali osservazioni.

Tracciato 5.

Nell'atrio in degenerazione grassa si notano esattamente gli stessi fatti che nell'atrio normale, e gli atriogrammi del cuore in degenerazione grassa prendono un aspetto differente da quello che assumono gli atriogrammi del cuore normale per le modificazioni che si avverano nei primi a carico della funzione ritmica fondamentale.

Nel tracciato 5 sono riprodotti graficamente gli effetti della faradizzazione del vago (in *a* e in *b*) che determina una rapida elevazione del tono, la quale appare considerevole quando si consideri il grado di degenerazione grassa dell'atrio, in cui la funzione ritmica è quasi completamente abolita. In *c* viene faradizzato il simpatico ed è visibilissimo il notevole abbassamento del tono che succede a tale stimolazione.

Credo inutile di ricordare altri esempii di atriogrammi ottenuti in seguito alla stimolazione del vago e del simpatico; la stimolazione di questi nervi provoca sulla funzione tonica dell'atrio in degenerazione grassa intensa (e che è solo capace di piccolissime, quasi invisibili escursioni sistoliche, tanto che la funzione ritmica fondamentale si direbbe abolita se la registrazione grafica non venisse fatta per mezzo di una leva che ne aumenta notevolmente le dimensioni) gli stessi effetti che sull'atrio normale. In altri termini, l'azione che il vago e il simpatico svolgono sulla funzione tonica in condizioni normali, persiste anche nei più gravi stadii di dege-

nerazione grassa e fino agli estremi limiti della capacità funzionale degli atrii.

Gli effetti della stimolazione del vago si fanno inoltre risentire sulla funzione tonica, anche quando lo stimolo del nervo non si faccia risentire sulla funzione ritmica; è necessario, in tale caso, che la intensità dello stimolo non sia di molto più debole della intensità dello stimolo-soglia.

Tale fatto si può rilevare dalla seguente tabella:

1. — Atrio normale (*Emys* n. 8)
Soglia del vago mm. 115.

	Effetti sul ritmo	Effetti sul tono
Stimolazione del vago a mm. 140 . . .	nulla	nulla
" " " 125 . . .	"	aumento del tono
" " " 120 . . .	"	" "
" " " 110 . . .	arresto	" "

2. — Atrio in degenerazione grassa
(*Emys* n. 27). Soglia del vago mm. 120

Stimolazione del vago a mm. 135 . . .	nulla	aumento del tono
" " " 125 . . .	"	" "
" " " 110 . . .	arresto	" "

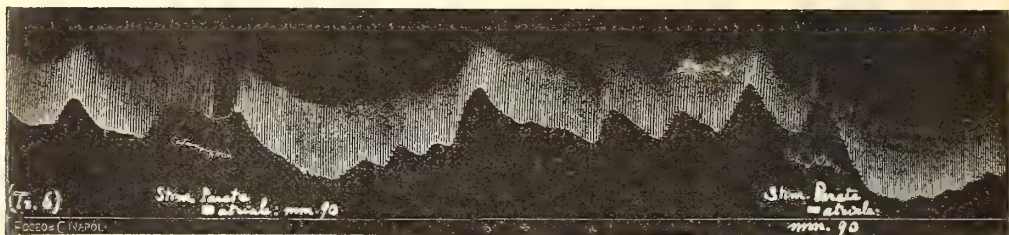
3. *Effetti sul tono della faradizzazione della parete atriale del cuore normale ed in degenerazione grassa.*

Gli effetti della stimolazione tetanica della parete atriale riesce possibile di rilevarli facilmente sul cuore normale; riesce meno facile di studiarne gli effetti sugli atrii del cuore in degenerazione grassa, per i gravi disturbi funzionali che la stimolazione tetanica determina nell'atrio in tali condizioni.

Gli effetti della stimolazione tetanica della parete atriale sono stati da me precedentemente studiati; essi consistono principalmente nella temporanea soppressione della funzione ritmica, come segue alla faradizzazione del vago, con una ripresa del ritmo dopo una pausa più o meno lunga, a seconda della intensità dello stimolo.

Se si studiano però gli effetti della faradizzazione della parete atriale, registrando l'atriogramma su di un cilindro che si muove ad una velocità piccola, si osserva dapprima la soppressione della funzione ritmica, in modo che in tale momento gli effetti sono identici a quelli che seguono alla stimolazione del vago; ma alla ripresa della funzione ritmica non segue un aumento del tono stesso (come si avvera generalmente per la faradizzazione del vago) bensì un abbassamento del tono, di modo che l'atriogramma somiglia quasi perfettamente gli atriogrammi del tono che si ottengono con la stimolazione del simpatico.

Due esempii di tale fatto si hanno nel tracciato 6, che riproduce un atriogramma in seguito a due successive stimolazioni tetaniche apportate sulla parete atriale, alla distanza di circa 15 minuti l'una dall'altra.

Tutte e due le volte si è avverato l'arresto della funzione ritmica e il ripristino della stessa con contrazioni più basse di quelle che l'atrio compiva prima della stimolazione, così come è stato da me precedentemente descritto [1]; alla ripresa della funzione ritmica segue e si accompagna un notevole abbassamento del tono, per cui la estremità inferiore della escursione sistolica si porta notevolmente al di sotto della ascissa.

Tracciato 6.

Perchè tale fatto si avveri, è necessario che la stimolazione tetanica sia intensa, tale cioè da determinare in un primo tempo l'arresto della funzione ritmica fondamentale; se la stimolazione tetanica della parete atriale non raggiunge tale effetto, allora l'azione deprimente sul tono manca, e generalmente si avvera un rallentamento del ritmo, con contemporaneo aumento, più o meno notevole, del tono. Gli effetti sul tono possono, in questo ultimo caso, anche mancare.

Nell'atrio in degenerazione grassa si avverano gli stessi fatti; essi sono, però, meno appariscenti e meno facilmente apprezzabili, per le gravi alterazioni funzionali che seguono, come ho detto, alla faradizzazione della parete atriale in degenerazione grassa.

[1] Ved. Scaffidi, Archiv. für (Anat. u.) Physiologie, an. 1909.

Batteriologia agraria. — *La calciocianamide ostacola la denitrificazione*. Nota preventiva del dott. CORRADO LUMIA, presentata dal Socio GIUSEPPE CUBONI.

Nelle ricerche, che da qualche tempo vado eseguendo presso la R. Stazione di patologia vegetale di Roma, sul processo di denitrificazione, mi occorso di osservare un fatto, che per la sua notevole importanza pratica credo opportuno di segnalare subito all'attenzione degli agricoltori e di batteriologia agraria. Studiando l'azione esercitata da varî materiali sul detto processo, ho potuto constatare la particolare azione ostacolante che esercita la *calciocianamide* sulla scomposizione biochimica dei nitrati.

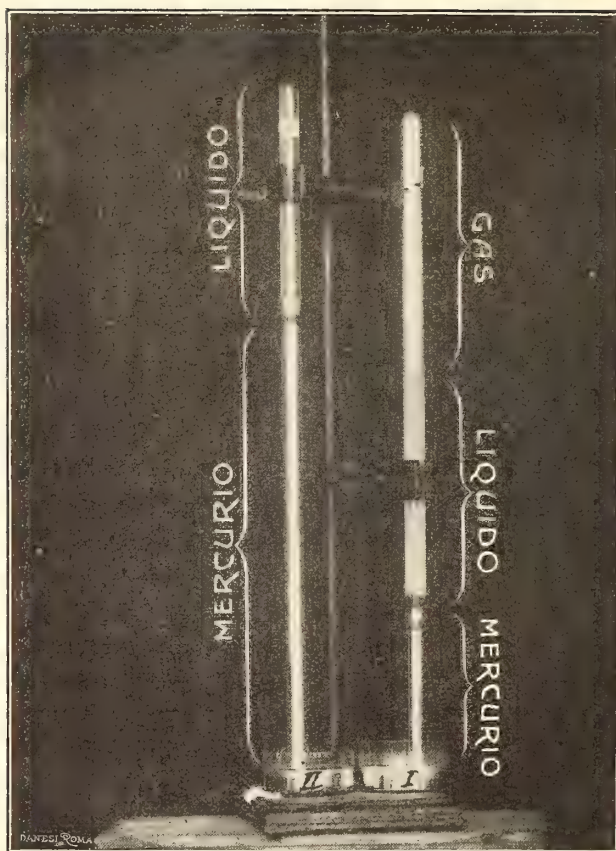
Comunico fra le non poche esperienze eseguite, quelle che hanno relazione con l'oggetto della presente Nota.

Ho preparato due tubi graduati, in ciascuno dei quali ho versato cc. 20 della seguente soluzione nutritiva, che è quasi identica a quella proposta dal Giltay:

Acqua distillata	cc.	1000
Acido citrico	gr.	7
Solfato di magnesio . . .	"	2
Fosfato bipotassico . . .	"	2
Cloruro di calcio	"	0,200
Solfato ferroso	"	0,050

più idrato sodico sino a reazione lievissimamente alcalina.

Ho aggiunto a ciascun tubo mgr. 200 di nitrato di potassio, in ragione cioè del 10 $^0/_{00}$ del liquido culturale, e mgr. 100 di terra stacciata a 1 mm.

Ho contrassegnato i tubi coi numeri 1 e 2. Il n. 1 è servito da controllo; ed al n. 2 ho aggiunto mgr. 50 di calciocianamide al 17 $^0/_0$ di azoto, corrispondente al 25 $^0/_0$ del nitrato adoperato, ed al 2 $^1/_2$ $^0/_{00}$ del liquido di cultura. Ho riempito con mercurio i tubi, e li ho capovolti su vaschette contenenti pur esse mercurio, portandoli poscia in termostato a circa 35° C. La denitrificazione si ebbe soltanto nel tubo n. 1, che non conteneva la calciocianamide; mentre nel tubo n. 2, contenente questo materiale, il nitrato alcalino rimase indecomposto per tutta la durata dell'esperienza, cioè per giorni tredici. (Vedasi l'unita fotografia).

Il seguente prospetto indica il decorso della denitrificazione del tubo n. 1.

DATA		ORE	1 Senza calcio-cianamide (controllo) gas sviluppatosi cc.	2 Con calcio-cianamide (25 % del nitrato)	DATA		ORE	1 Senza calcio-cianamide (controllo) gas sviluppatosi cc.	2 Con calcio-cianamide (25 % del nitrato)
Ottobre	23	18	—	—	Ottobre	30	10	21,8	—
»	24	11	—	—	»	31	10	22,9	—
»	25	11	—	—	Novembre	1	10	23,7	—
»	26	10	0,2	—	»	2	11	24,3	—
»	27	10	1,5	—	»	3	11	24,8	—
»	27	17	2,0	—	»	4	11	25,2	—
»	28	17	13,0	—	»	5	16	25,6	—
»	29	11	19,8	—					

N. B. — I volumi del gas sono quelli che risultano direttamente dalle letture; e quindi non corretti, nè per le pressioni (successivamente crescenti, a misura che esce dal tubo il mercurio), nè per la temperatura.

Un'altra esperienza fu da me eseguita per accertare l'azione della calciocianamide in dosi minori del 2 $^1/_2$ $^0/_{00}$. A tal fine adoperai tre tubi:

N. 1 (controllo) con cc. 20 della predetta soluzione, cui aggiunsi mgr. 200 di nitrato potassico, più mgr. 100 di terra.

N. 2. Come il n. 1, più mgr. 40 di calciocianamide al 17 $^0/_0$ di azoto corrispondente ad $^1/_5$ del nitrato adoperato ed al 2 $^0/_{00}$ del liquido culturale.

N. 3. Come il n. 1, più mgr. 30 di calciocianamide c. s., corrispondente al 15 $^0/_0$ del nitrato impiegato, ad all'1,5 $^0/_{00}$ del liquido di cultura.

Collocai i tre tubi in termostato a circa 35°.

Ecco i risultati ottenuti:

DATA	ORE	1 Senza calc. (controllo) gas cc.	2 Con calc. al 2 $^0/_{00}$	3 Con calc. all' 1,5 $^0/_{00}$	DATA	ORE	1 Senza calc. (controllo) gas cc.	2 Con calc. al 2 $^0/_{00}$	3 Con calc. all' 1,5 $^0/_{00}$
Novembre 10	11	—	—	—	Novembre 18	11	26,0	—	—
» 11	11	—	—	—	» 19	17	26,0	—	—
» 12	17	6,0	—	—	» 20	10	26,0	—	—
» 13	11	22,5	—	—	» 21	11	26,0	—	—
» 14	17	24,0	—	—	» 22	11	26,0	—	—
» 15	12	24,8	—	—	» 23	11	26,0	—	—
» 16	11	25,3	—	—	» 24	11	26.0	—	—
» 17	10	25,7	—	—					

N. B. — Il giorno 17 ed il 21 si ridusse fortemente la temperatura del termostato, per un temporaneo abbassamento nella pressione del gas.

Indicherò nella Memoria che pubblicherò, appena terminato il piano delle ricerche, per quali ragioni ho preferito la terra, come materiale d'innesto, alle culture pure; e in pari tempo dimostrerò che col metodo da me seguìto ho ottenuto una vera e propria denitrificazione, risultando esclusa ogni altra fermentazione secondaria.

Credo invece opportuno di spiegare qui brevemente l'utilità pratica della constatazione da me fatta:

1) È noto che il prof. Löhnis di Lipsia riuscì ad allevare otto specie batteriche (quali il *Bact. putidum*, il *mycoides*, il *vulgare* il *megatherium*, il *fluorescens*, il *subtilis*, l'*ellenbachensis* e l'*hircneri lipsiensis*) in estratti acquosi, contenenti il 2 $^0/_{00}$ di calciocianamide al 17,1 $^0/_0$ di azoto [1].

Anche il dott. Perotti di Roma [2] ha allevato, nelle condizioni precedenti e con l'aggiunta di 1 $^0/_{00}$ di glucosio, il *Bact. megatherium*, il *putidum* ed il *citreus*.

[1] Centralblatt für Bakt. 1905, vol. I e II.

[2] Rend. delle Soc. chim. Ital., Roma 1906, pag. 26.

Or le mie esperienze dimostrano che la calciocianamide, in proporzione di $1 \, ^1/_2 \, ^0/_{00}$ del liquido di cultura, impedisce la denitrificazione; parrebbe quindi di poter dedurre che si tratti di una preziosa azione specifica che il detto materiale esercita sulla scomposizione biochimica dei nitrati, impedendola o ritardandola, a seconda delle quantità di esso nel liquido culturale, e nel terreno agrario a seconda della scarsezza o abbondanza dei precipitati meteorici.

2) La calciocianamide aggiunta al terreno, mentre lo arricchisce in azoto sotto varie e successive forme assimilabili, compie anche l'importante ufficio di impedire la perdita gravissima cui sono soventemente esposti i nitrati, sia che questi si originino nel processo di nitrificazione, sia che vengano aggiunti al terreno dall'agricoltore. E ciò spiegherebbe l'azione *postuma* della calciocianamide, constatata nelle esperienze di campo dal prof. Rhodin, dal prof. E. Mazzei della cattedra ambulante di agricoltura di Cesena, dal prof. Domenico Pinolini di Macerata [1] e dal prof. Girolamo Caruso della R. Università di Pisa, il quale ebbe a rilevare *la più durevole e più uniforme azione della calciocianamide* in confronto a quella del solfato ammonico e del nitrato di sodio [2].

3) Data la sorprendente rapidità con cui avviene la scomposizione biochimica dei nitrati (comunque somministrati) quando sono favorevoli le condizioni di temperatura, come accade appunto in primavera, l'agricoltore farà opera previdente ed economicamente vantaggiosa *associando in ogni caso* ai nitrati un egual peso di calciocianamide, dando cioè la prestabilita quantità di azoto in parti uguali nelle due forme indicate.

4) Nessuna sostanza, capace d'impedire o di ritardare il processo di denitrificazione, può presentare i vantaggi pratici di un materiale come la calciocianamide, che compie contemporaneamente l'ufficio di concime azotato: tanto che il detto materiale può a ragione considerarsi come un concime azotato, ad azione diretta ed indiretta. Questa duplice azione — giova notarlo — dovrà permanere a lungo dopo eseguita la concimazione con la calciocianamide, perchè la sua graduale trasformazione in composti assimilabili ne lascierà sempre una parte sufficiente per ostacolare o semplicemente ritardare l'opera nefasta dei microrganismi della denitrificazione.

[1] *La calciocianamide ed il suo migliore impiego*, del dott. Anassagora D'Ercole, Roma 1913, Società italiana per la fabbricazione dei prodotti azotati.

[2] Comunicazione fatta all'Accademia dei Georgofili di Firenze il 1° aprile 1906 (Agric. ital., 1906, pagg. 103 e 205).

Patologia vegetale. — *La flagellosi delle Euforbie in Italia* [1].
Nota del dott. Arrigo Visentini, presentata dal Socio B. Grassi.

Lafont, direttore del laboratorio di bacteriologia dell'isola di Maurizio, nel 1909 ha segnalato la presenza, nel lattice di tre specie di euforbie, di un *Leptomonas*, parassita della classe dei flagellati, scoperto per la prima volta, nell'aprile, dall'attendente del laboratorio stesso, David, nel succo lattescente di una *Euphorbia pilulifera*. Lafont, riscontrato lo stesso parassita nella *E. hypericifolia* e nell'*E. thymifolia*, ha descritto sotto il nome di *flagellosi* una vera e propria malattia di queste piante, ed ha dato al flagellato il nome di *Leptomonas Davidi*, in omaggio al suo scopritore.

L'esistenza di tale *Leptomonas* nelle *Euforbiacee* delle regioni tropicali, è stata poi confermata nelle *E. tymifolia* e *pilulifera* da Vincent (1910) alla Réunion, da Carougeau e Le Fers (1910), da Lafont (1911) al Madagascar, da Lafont (1911) a Mayotte; nella *E. pilulifera* da Donovan (1909) in Madras, da Lafont (1911) a Zanzibar, da Bonet e Roubaud (1911) a Dahomey, da A. Leger (1911) nell'Alto Senegal e sul Niger; nella *E. indica* da Rodhain e Bequaert (1911) nel Congo Belga; nella *E. pilulifera* ed *hypericifolia* da Noc e Stevenel nella Martinica e nelle Antille. Fuori delle regioni tropicali, solo França (1911) ha segnalato il parassita in questione in Portogallo nella *E. peplus* e nell'*E. segetalis*.

Nel luglio di quest'anno (1914), trovandomi nella campagna di Castel S. Pietro d'Emilia (Bologna), io ho esaminato il lattice di varî esemplari di *Euforbiacee*; ed in una specie, nell'*E. segetalis*, ho osservato, da prima a fresco, dei corpi mobilissimi, che poi nei preparati colorati ho potuto identificare per *Leptomonas Davidi* Lafont.

Da una comunicazione verbale ho appreso che già nel maggio antecedente, nell'isola di Sardegna, e precisamente nei dintorni di Sassari, R. Monti aveva trovato il medesimo flagellato nell'*E. Scimperiana* Hochst e nell'*E. Cupani* Gull, ed aveva indirizzato qualche suo scolaro a compiere speciali ricerche su questo argomento nel laboratorio da lei diretto.

L'esistenza di una flagellosi delle *Euforbie* in Sardegna e nell'Italia settentrionale è dunque accertata.

Io mi sono anzitutto limitato ad un semplice esame a fresco del lattice ottenuto da rami diversi di ogni esemplare di Euforbia, preferendo quelli che presentavano foglie meno numerose ed avvizzite.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di anatomia patologica della R. Università di Pavia (diretto dal prof. A. Monti).

Già a fresco è facile di riconoscere la presenza dei parassiti: in mezzo ai corpi di amido, abbondantissimi nel lattice, essi si muovono rapidamente da un punto all'altro del campo del microscopio, agitando il liquido all'intorno. Essi appaiono come vermicoli pallidissimi, dotati di un fine flagello, di notevole lunghezza; oltre a questo organello di locomozione, tutto il corpo, torcendosi a destra ed a sinistra ed a spirale, partecipa al movimento di traslazione, che avviene nella direzione del flagello stesso.

Nei preparati fissati e colorati con il Giemsa, si può meglio studiare la forma e la struttura di questo *Leptomonas* e riconoscerne la specie.

Esso è un protozoo che presenta i caratteri comuni degli *herpetomonas*, cioè un corpo lungo e stretto, quasi nastriforme, che va gradualmente assottigliandosi verso l'estremità posteriore; in questo tratto, esso si torce di solito una, due o più volte sul suo asse, così da dare al parassita un particolare aspetto a trivella, diverso da quello di altre specie di *herpetomonas*.

Circa al terzo anteriore del corpo trovasi il nucleo, per lo più ovale, disposto secondo il maggiore asse del flagellato, di grandezza variabile da 2 a 3 μ. Talora ha una struttura compatta; più spesso invece la cromatina è diffusa, distribuita in piccole zolle ed in tal caso il nucleo non è nettamente delimitato da una membrana, ma ha un contorno sfumato. Nel suo interno si differenziano uno o due granuli, più intensamente colorati: con ogni probabilità, piccoli cariosomi.

A breve distanza dall'estremità anteriore trovasi il nucleo motore o blefaroplastico, piccolo (0,5-1 μ), intensamente colorato, compatto, con un cariosoma all'interno.

Da esso si stacca il flagello, il quale presenta una tinta un po' più violacea del protoplasma, che col Giemsa si colora decisamente in azzurro. Il flagello è molto lungo, quasi quanto tutto il parassita, più volte ripiegato, talora attorcigliato attorno al corpo.

Nella tabella seguente sono riuniti alcuni dati micrometrici di misurazioni da me compiute.

Leptomonas Davidi in Italia.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Lunghezza totale in μ . . .	30	34	31,5	19,5	28,5	22,5	31,5	37,5	48,75	51
Lunghezza senza flagello . .	22	20	21	12,75	21	12	18	22,5	32,25	30
Larghezza massima	1,5	2	1,5	1,5	1,5	1,87	1,5	1,10	1,87	1.5
Dall'estremità posteriore fino al nucleo	12	11	10,5	9	11,25	6	12	13,5	22,5	22,5
Diametro massimo del nucleo	2	2,5	3	3	3	3,30	2	2,25	3,35	3
Dal nucleo al cinetonucleo .	5	4	3	1,5	4,5	1,5	1,5	5,25	3,75	3
Diametro massimo del cinetonucleo	1	1,5	1,5	0,75	1,5	1,12	0,75	0,75	0,75	1,12
Dal cinetonucleo all'estremità anteriore del corpo . . .	2	1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,80	1,5
Flagello	8	14	13,5	6	7,5	10,5	13,5	15	16,5	21

Accanto a questi parassiti tipici, che sono i più numerosi e comuni, è facile di riscontrare flagellati che rappresentano stadii di moltiplicazione

per divisione longitudinale. Vi sono parassiti con due nuclei posti l'uno dopo l'altro, entro il sottile corpo protoplasmatico, come se risultassero da una divisione trasversale; altri possiedono due cinetonuclei, l'uno di fianco all'altro, risultato di una divisione longitudinale (fig. 2); in altri ancora (fig. 3) si è già iniziata la divisione longitudinale del protoplasma, ed i due flagellati figli, ciascuno con il suo nucleo ed il suo flagello, sono ancora riuniti per

l'estremità posteriore del corpo. Oltre alle forme fin qui descritte, di gran lunga le più frequenti (fig. 1-3), ve ne sono altre più corte, più tozze, che non presentano torsione del corpo protoplasmatico, ed altre ancora più corte, di forma ovale, prive di flagello (fig. 4-6). La figura 5, annessa alla presente nota, rappresenta un parassita privo di cinetonucleo: è un corpo ovale, molto ben colorato, con un solo nucleo centrale.

La figura 6 ritrae fedelmente una forma, forse un po' dubbia, costituita da tre nuclei, a ciascuno dei quali è annesso un corpicciuolo, che nel più distinto dei tre è decisamente foggiato a bastoncino, disposto in direzione obliqua al nucleo. Attorno è un tenue alone violaceo, a contorno non ben distinto.

Io stimo prudente di mantenere qualche riserbo circa l'interpretazione da dare a queste forme parassitarie aflagellate molto più rare, che potrebbero anche rappresentare, fino ad un certo punto, un difetto di preparazione; ma credo opportuno di porre in rilievo la loro suggestiva somiglianza con le forme di Leishmania, che del resto sogliono rappresentare stadii di sviluppo comuni a molti protozoi flagellati patogeni e non patogeni.

Sarà interessante di conoscere anche la distribuzione e la diffusione, in Italia, della *flagellosi* delle Euforbie, alla quale sono connessi numerosi problemi di parassitologia protozoologica.

Essa mostra una volta di più come nel nostro paese siano comuni molte forme patogene proprie delle regioni tropicali, ed apre anche a noi un campo fertile per interessanti ricerche.

E. M.

INDICE DEL VOLUME XXIII, SERIE 5ª. — RENDICONTI

1914 — 2º SEMESTRE.

INDICE PER AUTORI

A

B

N

P

Q

R

S

T

V

W

INDICE PER MATERIE

E

F

ERRATA CORRIGE

A pag. 79 linea 21 *con naturale pressione* — *con notevole pressione*
» 83 » 17 *soluzioni al 10,5,2.5 %* — *soluzioni al 5,2.5 %*
» 358 » 24 la formula

$$\left[Ni \begin{matrix} (Mo_2O_7)_3 \\ (H_2O) \end{matrix} \right] H_4$$

deve essere corretta così:

$$\left[Ni \begin{matrix} (Mo_2O_7)_3 \\ (H_2O_3)_3 \end{matrix} \right] H_4 .$$

A pag. 360 penultima riga invece di K_2O 11,33 legg. K_2O 14,84.
» 500 nelle linee 5, 9, 11 invece di $\Delta^2 R$ leggasi $\Delta^2 R^2$
» » nell'eguaglianza (2) invece di *ds* leggasi *r*.

ERRATA CORRIGE

A pag. 79 linea 21 *con naturale pressione* — *con notevole pressione*
» 83 » 17 *soluzioni al 10,5,2.5 %* — *soluzioni al 5,2.5 %*
» 358 » 24 la formula

$$\left[Ni \begin{matrix} (Mo_2 O_7)_3 \\ (H_2 O) \end{matrix} \right] H_4$$

deve essere corretta così:

$$\left[Ni \begin{matrix} (Mo_2 O_7)_3 \\ (H_2 O_3)_3 \end{matrix} \right] H_4 .$$

A pag. 360 penultima riga invece di K_2O 11,33 legg. K_2O 14,84.
» 500 nelle linee 5, 9, 11 invece di $\Delta^2 R$ leggasi $\Delta^2 R^2$
» » nell'eguaglianza (2) invece di *ds* leggasi *r*.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 dicembre 1914.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Segue in terza pagina.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.